

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE**

Université Mohamed Khider- Biskra  
Faculté des sciences Exactes et des Sciences de  
la Nature et de la Vie  
Département des Sciences de la Matière  
N° d'ordre :

جامعة محمد خيضر – بسكرة  
كلية العلوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة  
قسم علوم المادة  
المرجع:



Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de

**Doctorat en Sciences**

**Option : Sciences des matériaux**

Par

**LEHRAKI Nadia**

Thème

***Dépôt et Caractérisation des couches minces de ZnO  
par spray ultrasonique***

Soutenue publiquement le : **15/07/2021**

**Devant le jury composé de :**

H. Ben Tamam	Professeur	Président	Univ Med Khider de Biskra
A. Attaf	Professeur	Rapporteur	Univ Med Khider de Biskra
A. Gueddim	Professeur	Examineur	Univ. Ziane Achour - Djelfa
E. Belbacha	Professeur	Examineur	Univ. Batna 1

## Remerciements

Avant tout, je remercie ALLAH, le tout puissant de m'avoir accordé la volonté et la force pour réaliser ce travail.

(وَمَا تَوْفِيقِي إِلَّا بِاللَّهِ عَلَيْهِ تَوَكَّلْتُ وَإِلَيْهِ أُنِيبُ) (هود / 88)

Le présent travail a été effectué au Laboratoire des couches minces du Laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications (LPCMA), sous la direction du professeur **A. Attaf** Doyen de la Faculté SESNV à qui je tiens à remercier vivement pour m'avoir offert l'opportunité d'effectuer cette thèse, pour ses précieux conseils, ses orientations fructueuses et pour son suivi scientifique, avec sa volonté de compléter ma thèse et de ne pas l'abandonner, merci encore une fois.

Je tiens également à exprimer mes profondes reconnaissances aux Pr. **M. S. Aida** et Pr. **N. Attaf** pour leurs soutien, ses encouragements et ses précieux conseils, sans quoi, je n'aurais savoir terminer une grande partie de ce travail.

Mes remerciements à Mr. **H. Bentamam**, professeur à l'université de Biskra pour l'honneur qu'il a bien voulu me faire en acceptant de présider le jury.

Je voudrais remercier chaleureusement et exprimer ma reconnaissance aux membres du jury qui ont bien voulu évaluer ce travail de thèse et de se déplacer à ma soutenance: Mr. **E. Belbacha**, Professeur à l'université de Batna 1, Mr. **A. Gueddim** Professeur à l'université de Ziane Achour- Djelfa,

Je présente mes remerciements à Mr. **M. Poulain** ex-directeur de laboratoire des matériaux photoniques à l'Université de Rennes 1, pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire et d'avoir bien dirigé mes stages.

Je suis particulièrement reconnaissant au Professeur. **S. Rahmane** pour son précieux aide pour l'analyse spectroscopie UV-vis. Le professeur **T. Tebermacine** pour les mesures quatre pointes au sein de laboratoire LMSM, et je remercie aussi, le technicien de laboratoire LPCMA, qui, grâce à leurs précieuses aides ce travail a pu voir le jour.

J'adresse mes plus chaleureux remerciements à mon amie **Nora amele Abdeslam**, à qui j'exprime mon admiration pour ses qualités humaines, ses remarques constructives, ses compétences qui m'ont énormément aidé au cours de la rédaction de ce manuscrit.

Je voudrais exprimer mes sincères remerciements à Dr. **Malika Nouadji**, pour son intérêt qu'elle a porté à la réalisation d'une partie de ce travail et pour ses encouragements incessants.

J'adresse également mes sincères remerciements à Dr. **Fatima Sreti**, pour sa sympathie, sa disponibilité, et son aide précieux.

J'aimerais exprimer toute ma reconnaissance **M. Othmane** et **F. Bouaichi** membres de notre laboratoire pour l'esprit d'équipe, merci pour tout.

Avec mes profonds sentiments de reconnaissance, je voudrais remercier tout particulièrement **mes parents** qui voulaient tant me voir réussir et pour leur soutien précieux et inestimable. Je pense également à mes frères, mes sœurs qui me supportent depuis toujours. Je suis très fier de les avoir à mes côtés.

Par ailleurs, je ne saurais oublier de remercier mon cher époux **A. Merabet** pour leur compréhension, soutien et affection, à **mes enfants : Bara, Oubai, Yamane, Ouais et ma fille Ilaf**.

Finalement, je tiens également à adresser mes remerciements à tous mes amis et collègues du laboratoire LPCMA. Merci aussi aux collègues avec qui j'ai travaillé pendant 15 ans à l'université de Biskra.

A toutes les personnes qui de loin ou de près, ont contribué par leur amitié et leurs encouragements à la mise en œuvre de ce travail.

*Nadia Lehrakj*

## Table des matières

Remerciements.....	i
Table des matières.....	iii
Liste des figures.....	vi
Liste des Tableaux.....	ix
Introduction générale.....	1

### *Chapitre I: Bibliographie sur l'oxyde de Zinc.*

I-1 Introduction.....	6
I-2 Matériau : ZnO.....	6
I-3 Différentes propriétés de ZnO.....	6
I-3-1 Structures cristallographiques du ZnO .....	6
I-3-2 Structure de bande électronique du ZnO .....	9
I-3-3 Propriétés optiques .....	10
I-3-4 Propriétés électriques .....	11
I-3-4-1 Dopage de type n .....	12
I-3-4-2 Dopage de type p .....	12
I-3-5 Les morphologies du ZnO .....	12
I-4 Conclusion .....	13
Références bibliographique du chapitre I .....	14

### *Chapitre II: Généralité sur les couches minces et techniques de déposition.*

II-1 Introduction .....	19
II-2 Définition d'une couche mince.....	19
II-3 Mécanisme de formation d'une couche mince.....	19
II-4 Techniques des dépositions des couches minces.....	23
II-5 Spray Pyrolyse (SP).....	24
II-5-1 Classification des techniques de spray pyrolyse. ....	25
II-5-1-1 Le principe de fonctionnement d'un atomiseur ultrasonique.....	26
II-5-1-2 La capacité d'application.....	27
II-5-1-3 La prédiction de la taille des gouttelettes.....	27
II-5-2 Avantages et les inconvénients du spray pyrolyse.....	29
II-5-3 Processus de dépôt impliqués dans spray pyrolyse.....	30
II-6 Conclusion.....	31
Références bibliographique du chapitre II. ....	32



---

### *Chapitre III : Méthode d'élaboration et de caractérisation des couches minces.*

---

III-1 Introduction.....	35
III-2 Dépôt par spray ultrasonique.....	35
III-2-1 Conditions expérimentales avant dépôt.....	35
III-2-2 Dépôt des couches minces. ....	36
III-3 Techniques de caractérisations.....	37
III-3-1 Caractérisation structurale. ....	38
III-3-1-1 La diffraction des rayons X. ....	38
III-3-1-1-1 Coefficient de texture.....	39
III-3-1-1-2 Paramètres de maille. ....	40
III-3-1-1-3 Mesure la taille des grains. ....	41
III-3-1-1-4 Mesure les contraintes des couches. ....	42
III-3-1-1-5 Densité de dislocation de couche mince.....	44
III-3-2 Caractérisation morphologique. ....	44
III-3-2-1 La microscopie électronique à balayage.....	44
III-3-2-2 La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX).....	45
III-3-3 Caractérisation optique.....	46
III-3-3-1 Mesure de la transmittance. ....	46
III-3-3-1-1 Mesure du gap optique. ....	46
III-3-3-1-2 Mesure de l'énergie d'Urbach. ....	47
III-3-3-1-3 Indice de réfraction. ....	48
III-3-4 Caractérisation électrique.....	49
III-3-4-1 Mesure de la résistivité électrique. ....	49
III-4 Condition d'optimisation des couches minces.....	51
III-5 Conclusion.....	51
Références bibliographiques du chapitre III. ....	52

---

### *Chapitre IV : Effet de précurseur de Zinc sur les propriétés des couches minces de ZnO (Résultats et discussions)*

---

IV-1 Introduction.....	56
IV-2Caractérisations morphologiques.....	57
IV-3 Caractérisations structurale.....	59
IV-3-1 Texture coefficient.....	62
IV-3-2 Paramètres de maille a et c.....	63
IV-3-3 les contraintes bi-axiales.....	64
IV-3-4 Taille des grains.....	65
IV-3-5 Dislocations.....	66

IV-4 Caractérisations optiques.....	67
IV-4-1 Caractérisation par la spectroscopie UV-Vis.....	67
IV-4-1-1 Energie du gap.....	69
IV-4-1-2 Energie d'Urbach.....	71
IV-4-1-3 Indice de réfraction.....	72
IV-5 Conclusion.....	74
Références bibliographiques du chapitre IV.....	75

---

***Chapitre V : Elaboration et caractérisation des couches minces de  
ZnO :Sn  
(Résultats et discussions)***

---

V-1 Introduction.....	80
V-2 Caractérisation des couches minces de ZnO : Sn (Avant recuit).....	81
V-2-1 Analyse de composition (Etude par microanalyse).....	81
V-2-2 Caractérisation structurales.....	83
V-2-3 Caractérisation morphologique.....	88
V-2-4 Caractérisation optique.....	89
V -2-4-1 Spectre de Transmission.....	89
V -2-4-2 Détermination de la largeur de la bande interdite.....	90
V -2-4-3 Détermination de l'énergie d'Urbach.....	92
V-2-5 Caractérisations électriques .....	94
V-2-5-1 La conductivité électrique .....	94
V-2-6 Les conditions optimisées en vue l'application opto-électrique.....	95
V-3 Caractérisation des couches minces de ZnO : Sn (Après recuit).....	97
V-3-1-Le recuit pour le cas de précurseur de Nitrate de Zinc .....	99
V-3-1-1 Caractérisation électrique.....	99
V-3-1-2 Caractérisation optique.....	99
V-3-1-2-1 Spectre de transmission .....	99
V-3-1-3 Caractérisation structurale.....	100
V-3-2- Le recuit pour le cas de précurseur de l'acétate de Zinc.....	102
V-3-2-1 Caractérisation électrique et optique.....	102
V-3-2-2 Caractérisation structurale.....	104
V-4 Conclusion.....	108
Références bibliographiques du chapitre V.....	109
Conclusion générale.....	115

## Listes des Figures

### Chapitre I :

Figure I-1	(a) Une vue trois dimension du cristal wurtzite du ZnO. (b) indique les projections orthogonales des atomes dans le plan (0001).....	7
Figure I-2	Cristal wurtzite montrant la structure cristalline hexagonale, les tétraèdres et les sommets puis l'atome contenu dans le tétraèdre.....	7
Figure I-3	Présentation du gap de l'oxyde de zinc.....	9
Figure I-4	Principaux semi conducteurs : énergie de gap et longueur d'onde associée en fonction de leur paramètre de maille.....	10

### Chapitre II :

Figure II-1	Relation entre la forme de l'îlot et les énergies superficielle et inter-faciales dans la croissance tridimensionnelle.....	21
Figure II-2	Energie en fonction du nombre de couche présentant un point d'inflexion.....	22
Figure II-3	Les trois principaux modes de croissance des couches minces.....	23
Figure II-4	Méthodes générale de dépôt des couches minces.....	24
Figure II-5	Schéma d'un atomiseur à ultrasons.....	26
Figure II-6	Les différents procédés de dépôt qui se produisent lorsque la variation de la distance bec - substrat et la température de dépôt.....	31

### Chapitre III :

Figure III-1	Montage du technique spray ultrasonique.....	37
Figure III-2	Dispositif expérimental de la technique de la diffraction des rayons X...	38
Figure III-3	Schéma de la structure hexagonale du ZnO.....	40
Figure III-4	La longueur de liaison (Zn-O) le proche voisin.....	41
Figure III-5	Schéma des contraintes subies dans le matériau.....	43
Figure III-6	Différentes particules qui résultent de l'impact d'un faisceau électrique sur une surface solide.....	44
Figure III-7	Exemple pour mesurer l'épaisseur d'une couche mince par MEB à l'aide de logiciel visiomètre.....	45
Figure III-8	Le spectre de transmission d'une couche mince du ZnO.....	46
Figure III-9	Calcul du gap optique par la méthode de dérivée.....	47
Figure III-10	Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ .....	48
Figure III-11	Schéma d'un dispositif quatre pointes.....	49
Figure III-12	Conductivité électrique à température ambiante de quelque corps solides.....	50

## Chapitre IV :

Figure IV-1	Les images du MEB des films déposés avec différentes molarités.....	57
Figure IV-2	Evolution de l'épaisseur en fonction de la molarité pour trois types de précurseurs.....	59
Figure IV-3	spectres de diffraction des rayons X des films préparés à 400°C avec différentes molarités et différents précurseurs de zinc.....	60
Figure IV-4	Fiche JCPDS numéro 36-1451 de ZnO.....	61
Figure IV-5	Les coefficients de texture pour les couches minces de ZnO déposées avec différentes source de Zinc.....	62
Figure IV-6	Variation les paramètres de maille a et c en fonction de la molarité pour différentes précurseurs ce Zinc.....	63
Figure IV-7	L'évolution de la contrainte bi-axiale en fonction de la molarité pour les trois types de précurseur de Zinc.....	64
Figure IV-8	Variation de la taille des grains D des couches minces déposées à 400°C en fonction de la molarité pour différentes précurseurs de Zinc..	65
Figure IV-9	Evolution des dislocations à l'intérieur des couches minces de ZnO en fonction de la molarité des différents précurseurs de Zinc.....	66
Figure IV-10	Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde, et les courbes de transmittances moyennes et l'épaisseur pour les couches minces de ZnO à différentes molarité et précurseurs de Zinc.....	68
Figure IV-11	La variation d'énergie de gap en fonction de la molarité pour différents précurseurs.....	69
Figure IV-12	Variation d'énergie d'Urbach en fonction de la molarité pour différents précurseurs de Zinc.....	71
Figure IV-13	Variation de l'indice de réfraction selon trois modèles pour des couches minces de ZnO déposées à 400°C pour différent précurseurs de Zinc et concentration.....	72
Figure IV-14	Indice de réfraction en fonction de la molarité pour les couches minces de ZnO déposées à 400°C selon le modèle de Raviandra et al.....	73

## Chapitre V :

Figure V-1	Spectre EDX pour les couches minces de ZnO dopées à 3wt.% et 9wt.% d'étain.....	82
Figure V-2	Spectres de diffraction de RX de films de ZnO dopés à l'étain préparés à différents précurseurs de Zinc et à différents taux de dopage.....	83
Figure V-3	La variation de la longueur de liaison Zn-O en fonction du taux dopage en étain pour les couches minces de ZnO non dopées et dopées.....	86
Figure V-4	La variation des paramètres cristallin (a) et le volume de réseau (b) en fonction du taux de dopage dans les films minces de ZnO non dopées et dopées.....	87

Figure V-5	Morphologie de la surface des couches minces de ZnO dopés à l'étain et préparés à différents précurseur de Zinc : (a) nitrate de Zinc, (b) Acétate de Zinc.....	88
Figure V-6	Spectres de transmission des films minces de ZnO non dopés et dopés à l'étain.....	89
Figure V-7	La variation de la transmission moyenne pour les couches minces de ZnO en fonction de teneur en étain.....	90
Figure V-8	Détermination de l'énergie de gap $E_g$ pour les couches minces du TZO : (Courbe de $dT/d\lambda$ en fonction de $h\nu$ ).....	91
Figure V-9	La variation de l'énergie de gap $E_g$ des couches minces du ZnO non dopées et dopées.....	91
Figure V-10	Variation de l'énergie d'Urbach et le gap optique en fonction du taux de l'étain.....	93
Figure V-11	L'effet de dopage par l'étain sur la conductivité électrique des couches minces de ZnO.....	94
Figure V-12	Les conditions optimisés en vue l'application opto-électrique pour les couches minces de ZnO : Sn (a) Acétate de Zinc comme (b) nitrate de Zinc.....	96
Figure V-13	La variation de la transmission et le gap optique des couches minces de ZnO dopées à l'étain à 7wt.% Sn à base de nitrate de Zinc avant et après le recuit.....	100
Figure V-14	Spectre de diffraction RX d'une couche de ZnO à base de Nitrate de Zinc dopée à l'étain à 7wt.% avant et après le recuit.....	100
Figure V-15	La variation de la transmission moyenne, résistance carré et le facteur de mérite en fonction de la température de recuit pour les couches minces de ZnO dopées à 5 wt.%Sn (a) et à 7 wt.% Sn (b) à base d'acétate de Zinc.....	102
Figure V-16	Spectre de transmission des couches minces de ZnO dopées à l'étain à 7wt.% Sn avant et après le recuit.....	103
Figure V-17	Evolution du gap optique des films de ZnO dopé à 7wt.% Sn en fonction de la température de recuit.....	104
Figure V-18	Spectres de diffraction de RX d'une couche de ZnO dopée à l'étain à 7wt.% avant et après recuit.....	104
Figure V-19	: Spectres de diffraction de RX d'une couche de ZnO dopée à l'étain à 7wt.% dans l'intervalle $30^\circ - 40^\circ$ .....	105
Figure V-20	Représentation 2D de (a) : ZnO non dopé, (b) ZnO dopé par Sn avec création de lacunes de zinc, (c) ZnO dopé par Sn et recuit avec création des lacunes d'oxygène.....	106
Figure V-21	Variation de la taille des grains, déformation et le gap optique en fonction de la température de recuit.....	107

## Liste des Tableaux

Tableau I-1	Propriétés physiques de l'oxyde de zinc sous la forme Wurtzite.....	8
Tableau I-2	Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.....	9
Tableau II-1	Caractéristique des atomiseurs couramment utilisé dans le technique spray pyrolyse.....	25
Tableau IV-1	L'enthalpie de formation des différentes sources de Zinc.....	58
Tableau IV-2	Les propriétés optiques des couches minces du ZnO préparés par différentes techniques du dépôt.....	70
Tableau IV-3	Quelques paramètres structuraux obtenus à partir de l'analyse des pics prédominants dans les spectres de DRX de films minces de ZnO déposés avec différents précurseurs de Zinc.....	71
Tableau V-1	Taille des grains et déformation des couches minces de ZnO non dopées et dopées.....	85
Tableau V-2	La variation du paramètre structural S pour les coches minces ZnO : Sn	88
Tableau V-3	Tableau récapitulé les propriétés structurales, optiques et électriques des nos échantillons choisie.....	98
Tableau V-4	Tableau récapitulatif des conditions expérimentales pour le recuit.....	99
Tableau V-5	Récapitulatif des résultats expérimentaux des paramètres structuraux des films dopés à 7wt/%Sn à base de Nitrate de Zinc.....	101
Tableau V-6	Paramètres structuraux des films d'oxyde de zinc dopés à l'étain en fonction de Température de recuit.....	105

---

# Introduction générale

---

## Introduction générale

Grace à l'avancées technologique après le 20<sup>ème</sup> mi-siècle, l'évolution des techniques et la manière du progrès de l'élaboration et la caractérisation, ont permis un intérêt croissant d'investigation scientifique et une accélération significative des améliorations des matériaux sous forme de couches minces.

Transmission, réflexion et absorption de rayonnement, dureté, résistance à l'abrasion, corrosion, comportement électrique, etc. ne sont que quelques-unes des caractéristiques d'un matériau qui peuvent être améliorées en déposant une couche fine d'un précurseur. Actuellement, grâce au dépôt d'un film mince (de quelques dizaines de nm à des centaines de nm), il est possible d'obtenir presque toutes les propriétés, simplement en changeant, la technique de dépôt, l'ajout d'un dopant ou le recuit ...etc.

La nanotechnologie peut également tirer parti des connaissances des propriétés des couches minces et de nombreuses applications des nanoparticules ou nanostructures ont été améliorées grâce au dépôt de couches minces ou ultraminces sur de tels nano-systèmes.

L'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) reste le matériau le plus utilisé en tant qu'un oxyde transparent conducteur TCO dans la plupart des dispositifs optoélectroniques. Mais malheureusement, la rareté de l'indium, contribue à l'augmentation de son prix. En revanche, quant à l'oxyde d'étain dopé au fluor ( $\text{SnO}_2\text{F}$ ) qui est principalement employé dans les détecteurs à gaz (hydrogène), est instable sous des conditions particulières, qu'ils l'érodent considérablement et donc dégradent ses propriétés lors de l'élaboration de cellules photovoltaïques [1].

Le ZnO est récemment apparu en tant que concurrent sérieux pour ces matériaux. Le semiconducteur oxyde de zinc, grâce à large gap et à son abondance sur terre, son non toxicité et sa stabilité, devient alors un candidat prometteur pour réduire l'utilisation de l'indium ou pour remplacer le  $\text{SnO}_2$  dans les cellules photovoltaïques en couches minces. Il est particulièrement utilisé comme fenêtre optique afin d'éviter tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact des cellules. Comme Il peut être employé dans d'autres applications scientifiques et industrielles telles que les électrodes transparentes « conductrices ou varistors », transducteurs piézoélectriques, détecteurs à gaz et les guides d'onde.



En outre, les couches minces du ZnO sont largement étudiées car elles peuvent être synthétisées sur différents substrats. Ces couches sont transparentes dans la région visible. Selon le procédé spécifique de croissance, les couches minces du ZnO peuvent avoir des résistivités électriques largement variées entre  $10^{-4}$ - $10^{12}\Omega$  cm [2].

Les couches minces de ZnO peuvent être élaborées par divers procédés de déposition, à savoir le sol-gel [3], la pulvérisation magnétron [4], l'évaporation par faisceau d'électrons [5] et spray pyrolyse. Nous avons choisi le procédé spray pyrolyse qui emploie un aérosol de précurseurs dont la transformation est réalisée par excitation ultrasonique [1].

Dans ce travail de recherche de doctorat, nous nous sommes concentrés sur l'Oxyde de métal(Zn). Ces oxydes sont des systèmes extrêmement intéressants qui offrent une large gamme d'applications. Cependant, leurs propriétés représentent toujours une immense attirance et encore largement une zone de recherches inexplorées.

Vu l'intérêt que suscite ce binaire (ZnO), la thèse a été consacrée à l'élaboration de ses couches minces par la technique «spray ultrasonique», et la caractérisation de leurs propriétés. Cette technique de croissance est simple, peu onéreuse et permet de préparer des échantillons de grandes surfaces.

L'objectif de cette thèse est d'optimiser le procédé spray ultrasonique, afin d'obtenir des films de ZnO de bonne qualité (propriétés optiques et électriques).

Dans ce manuscrit, ce travail de recherche est composé en cinq parties :

- Le premier chapitre comprend une étude bibliographique sur l'oxyde de zinc, notamment ses propriétés structurales, optiques et électriques.
- Nous présentons dans le deuxième chapitre, le concept de couche mince et son mode de croissance, ainsi que de nombreuses techniques d'élaboration qui ont permis de mettre à jour les différentes fonctionnalités du ZnO. On s'intéresse à l'étude de procédé spray ultrasonique.
- Le troisième chapitre sera consacré aux différentes techniques expérimentales utilisées pour la synthèse et la caractérisation (structurale, optique et électrique) des couches minces élaborées
- Le quatrième et le cinquième chapitre, rassemblent les résultats de notre travail. Les caractéristiques expérimentales structurales, morphologiques,

optiques et électriques des films de ZnO et ZnO : Sn déposés par la technique Spray ultrasonique sont présentés. L'influence des principaux paramètres opératoires, tels que la nature du précurseur et sa concentration ou bien le taux de dopage par l'étain (Sn), sont étudiés. Nous avons également effectué une étude en fonction du recuit sur ses couches minces dopées à l'étain.

Nous terminons par une conclusion générale qui résume les principaux résultats trouvés durant ce travail, les améliorations possibles offertes par ces films, ainsi que les perspectives.

**Références bibliographiques de l'Introduction générale:**

- [1] K. Baba, “Développement et optimisation du procédé SprayPlasma de dépôt de couches minces d'oxyde de zinc -Application aux cellules photovoltaïques”. Thèse de Doctorat, Université PARIS 13, (2013)
- [2] F. Z. Bedia, “*Caractérisations et optimisations des dépôts des couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) en vue d'applications dans les énergies renouvelables*”, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, (2015).
- [3] N. Shakti, “*Structural and Optical Properties of Sol-gel Prepared ZnO Thin Film*”. Applied Physics Research, 2(1), (2010)pp.19–28
- [4] P.Y Dave, K.H Patel, K.V Chauhan, A.K Chawla, and S.K. Rawal, “*Examination of Zinc Oxide Films Prepared by Magnetron Sputtering*”. Procedia Technology, 23, (2016)pp.328–335.
- [5] D.C. Agarwal, R.S Chauhan, A. Kumar, D. Kabiraj and F. Singh, “*Synthesis and characterization of ZnO thin film grown by electron beam evaporation*”. Journal of Applied Physics, 99(12) (2006).

## Chapitre I: Bibliographie sur l'oxyde de Zinc

---

<b>I-1 Introduction.....</b>	<b>6</b>
<b>I-2 Matériau : ZnO.....</b>	<b>6</b>
<b>I-3 Différentes propriétés de ZnO.....</b>	<b>6</b>
I-3-1 Structures cristallographiques du ZnO.....	6
I-3-2 Structure de bande électronique du ZnO.....	9
I-3-3 Propriétés optiques.....	10
I-3-4 Propriétés électriques.....	11
I-3-4-1 Dopage de type n.....	12
I-3-4-2 Dopage de type p.....	12
I-3-5 Les morphologies du ZnO.....	12
<b>I-4 Conclusion.....</b>	<b>13</b>
<b>Références bibliographique du chapitre I.....</b>	<b>14</b>

---

## **I-1 Introduction :**

Grâce à ses excellentes propriétés physiques et ses applications technologiques potentielles [1], l'oxyde de zinc attire beaucoup d'attention, le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur Terre. Dans ce chapitre nous présenterons les différentes propriétés de l'oxyde de zinc, telles que les propriétés cristallographiques, optiques et électroniques.

## **I-2 Matériau ZnO**

Le ZnO se cristallise dans le système Hexagonal (wurtzite). La poudre de ZnO connue sous le nom de blanc de zinc, a été employée en tant que colorant blanc suite à sa réactivité élevée et à sa stabilité chimique, et est utilisé aussi dans l'industrie de caoutchouc, dans l'agriculture comme additif pour excenter un manque de zinc dans le sol, il est trouvé également dans la préparation des produit cosmétique. Il a fait l'objet d'une recherche intense en raison de ses propriétés remarquable et ses applications vaste dans de domaine optoélectronique sous forme des couches minces.

## **I-3 Différentes propriétés de ZnO :**

### **I-3-1 Structures cristallographiques du ZnO :**

L'oxyde de zinc, un semiconducteur à large bande interdite et direct, est un matériau binaire II-VI fortement absorbant dans l'UV et transparent dans le visible et le proche infrarouge. Il cristallise dans trois types de réseaux : rocksalt, zinc blende et wurtzite.

La structure wurtzite (figure I-1), a une symétrie cristalline hexagonale et est la plus stable thermodynamiquement dans les conditions ambiantes [2,3]. Elle possède de par sa structure cristallographique deux paramètres de maille  $a = 3,25\text{\AA}$  et  $c = 5,2\text{\AA}$  et une direction de croissance préférentiel selon l'axe  $c$  [0001]. Sa maille élémentaire contient six atomes de zinc ainsi que six atomes d'oxygène. Moins stables, les structures rocksalt (NaCl) de ZnO ne sont obtenues qu'à haute pression alors que les structures zinc blende ne peuvent être stabilisées que par croissance sur les substrats à réseau cubique [4].

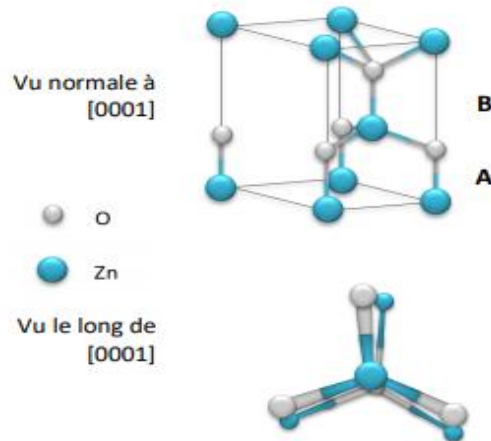
En phase wurtzite, le ZnO est composé de deux sous-réseaux hexagonaux compacts interpénétrés (figure I-1) dont les biplans atomiques alternés s'empilent suivant la séquence ABAB et ceci selon la direction [0001]. Dans une structure idéale, chaque sous-réseau est

constitué d'un type d'atome (Zn ou O) déplacé par rapport à l'autre le long de l'axe c par la grandeur u, soit  $u=3/8 = 0.375$  en coordonnées fractionnaires.

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions suivantes:

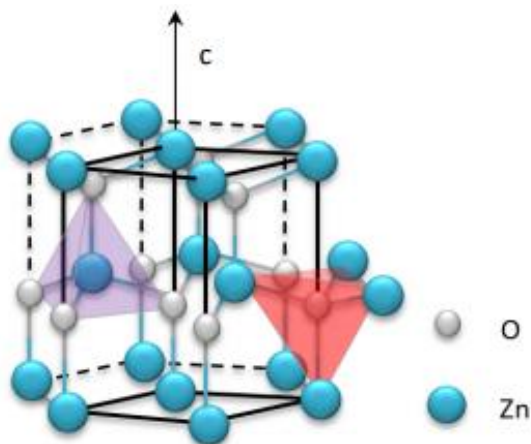
Zn : 0,0,0, 1/3, 2/3, 1/2

O : 0,0, $\mu$  ; 1/3, 2/3,  $\mu+1/2$



**Figure I-1 : (a) Une vue trois dimension du cristal wurtzite du ZnO. (b) indique les projections orthogonales des atomes dans le plan (0001) [5].**

Les atomes d'interface pourvus de liaisons pendantes et qui réagissent avec l'environnement, chaque atome de zinc (respectivement d'oxygène) est entouré de quatre atomes d'oxygène (respectivement de zinc) situés aux sommets d'un tétraèdre non symétrique comme présenté par la figure I-2.



**Figure I-2 : Cristal wurtzite montrant la structure cristalline hexagonale, les tétraèdres et les sommets puis l'atome contenu dans le tétraèdre [5].**

La distance atomique entre les proches voisins dans la direction « c » est plus petite que celle des trois autres voisins. Le rapport  $c/a = 1,602$  est légèrement inférieur à la valeur attendue  $\sqrt{8/3}=1,633$  dans une structure wurtzite idéale avec pour conséquence la piézoélectricité du ZnO [6].

Les différentes propriétés physiques de l'oxyde de zinc à structure hexagonale sont regroupées dans le tableau I-1.

**Tableau I-1 : Propriétés physiques de l'oxyde de zinc sous la forme wurtzite [7].**

Propriété	Valeur
Paramètres de maille à 300 K :	
$a_0$	0,32495 nm
$c_0$	0,52069 nm
$c_0/a_0$	1,602 (1,633 pour la structure idéale)
Masse volumique	5,606 g cm <sup>-3</sup>
Phase stable à 300 K	Wurtzite
Point de fusion	1975°C
Conductivité thermique	1-1,2 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Coefficient d'expansion linéaire (/°C)	$a_0 : 6,5 \cdot 10^{-6}$ , $c_0 : 3,0 \cdot 10^{-6}$
Constante diélectrique statique	8,656
Indice de réfraction	2,008-2,029
Energie de la bande interdite (gap)	3,4 eV (direct)
Concentration de porteurs intrinsèques	$< 10^6$ cm <sup>-3</sup>
Energie de liaison des excitons	60 meV
Masse effective de l'électron	0,24
Masse effective du trou	0,59

En vue des valeurs des rayons ioniques de cation ( $\text{Zn}^{2+}$ ) et de l'anion ( $\text{O}^{2-}$ ), indiquées dans le tableau I-2, il est clair que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume total du cristal [6], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Cela met en évidence le fait que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle.

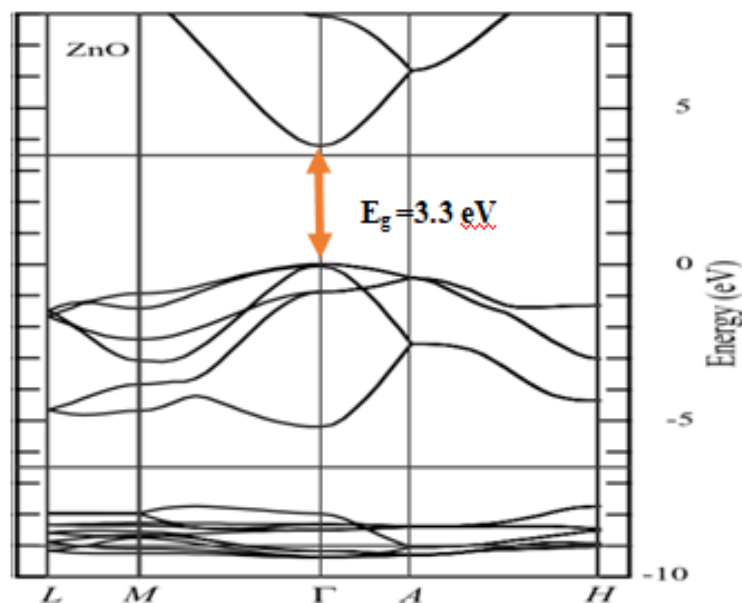
**Tableau I-2. Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO [8].**

Liaisons covalente	Zn neutre : 1.31 Å	O neutre : 0.66Å
Liaison ionique	Zn <sup>2+</sup> : 0.70 Å	O <sup>2-</sup> : 1.32 Å (Pauling)[10]
	Zn <sup>2+</sup> : 0.78 Å	O <sup>2-</sup> : 1.24 Å (Goldsmisth) [11]
	Zn <sup>2+</sup> : 0.60 Å	O <sup>2-</sup> : 1.38 Å (Shannon) [12]

Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [9].

### I-3-2 Structure de bande électronique du ZnO :

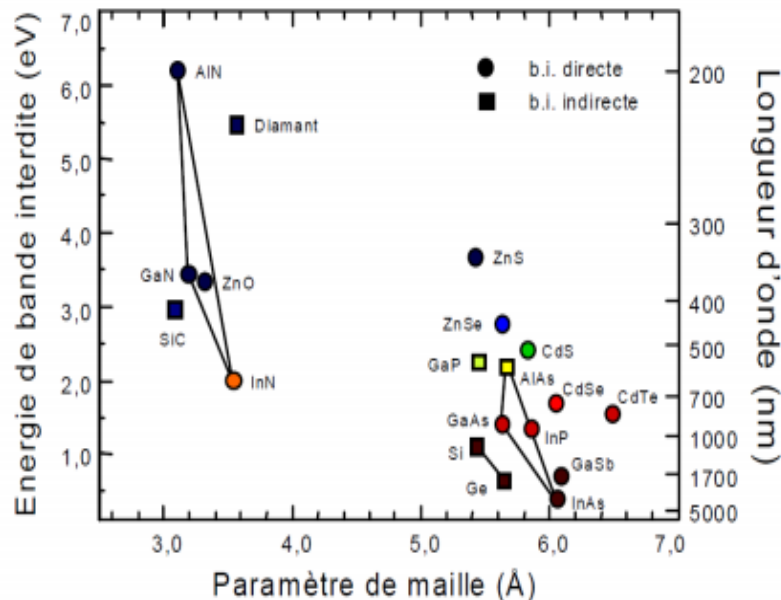
Les propriétés électroniques du ZnO ont fait l'objet de plusieurs études dont celle de sa structure de bande. Les études théoriques réalisées au cours de ces dernières années ont révélé que le ZnO, dans l'espace réciproque au centre de la zone de Brillouin (point  $\Gamma$  où  $k = 0$ ), il existe un minimum absolu d'énergie de la bande de conduction et un maximum absolu d'énergie de la bande de valence ainsi figuré sur la figure I-3.

**Figure 1-3 : Structure de la bande optique de l'oxyde de zinc.**

Tout électron promu dans la bande de conduction a la possibilité de se désexciter radiativement en émettant un photon dans l'UV à cause de son gap qui vaut 3,37 eV. Il est donc classé parmi les semiconducteurs à large bande interdite directe [10] comme illustré sur



la figure I-4, où les symboles de forme ronde et carré représentent respectivement les matériaux semiconducteurs à bande interdite directe et indirecte. La couleur d'un symbole indique la couleur d'émission intrinsèque du semiconducteur en question; la noire est attribuée aux matériaux qui n'émettent pas dans la gamme visible.



**Figure I-4 Principaux semiconducteurs : énergie de gap et longueur d'onde associée en fonction de leur paramètre de maille [5].**

La variation des paramètres de maille des cristaux semiconducteurs avec la température (ou la pression) engendre une variation de son énergie de gap. Il en est de même pour le ZnO [11]. Ainsi, son gap diminue quand sa température augmente en suivant la loi de Varshni comme suit :

$$E_g(T) = E_g(0) + \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (\text{I-1})$$

Où :  $\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres ajustables et sont liés à la qualité du matériau [12, 13].

L'augmentation des paramètres de maille avec la température à elle seule ne suffit pas pour expliquer la diminution du gap. En effet, la densité des photons et leur interaction avec les électrons contribuent également à la réduction du gap quand la température augmente.

### I-3-3 Propriétés optiques :

L'oxyde de zinc « ZnO » est un matériau transparent, son indice de réfraction varie entre 1,9 et 2,2 [14, 15]. Ce composant présente une absorption aux environs de 360 nm,

longueur d'onde dans l'ultraviolet, ce qui explique la valeur du gap des films minces de ce matériau. Par contre, il est transparent dans le spectre visible et proche infrarouge. Les propriétés optiques de ZnO ont été expliquées sur la base des interactions entre porteurs de charges libres et les phonons, entre excitons et phonons et entre les différents excitons dans ZnO [16].

#### **I-3-4 Propriétés électriques :**

L'oxyde de zinc wurtzite non dopé est naturellement un semi-conducteur de type n à cause de ces défauts intrinsèques attribués généralement au zinc interstitiel ( $Zn_i$ ) [17, 18] et aux lacunes d'oxygène ( $V_O$ ) [19, 20]. Cependant, des calculs récents de Van de Walle ont montré que ce type de défauts forme des niveaux de donneurs assez profonds. Ils sont donc difficilement ionisables à température ambiante et il est peu probable qu'ils donnent des électrons à la bande de conduction [21].

Les propriétés électriques de ZnO sont généralement décrites par sa conductivité  $\sigma$ . Cette dernière est assurée par les électrons de la bande de conduction et les trous de la bande de valence du cristal de ZnO. La conductivité dépend de la mobilité des porteurs de charges ( $\mu$ ), c'est-à-dire leur efficacité à assurer le courant électrique, et du nombre de ces porteurs disponibles pour participer au transport du courant, on parle donc de concentration de porteurs de charges. Il est connu que la mobilité est influencée par le phénomène de diffusion des porteurs de charges libres dans le cristal.

En effet, cette diffusion est due à trois facteurs, et plus elle est importante, plus la mobilité diminuera [22] :

- La présence d'impuretés neutres ou ionisées dans le matériau.
- La présence de joints de grains, qui constituent des barrières de potentiel que les électrons doivent traverser et par le fait réduit la mobilité.
- La présence de phonons optiques ou acoustiques, qui peuvent provoquer la diffusion des électrons et donc diminuer leur mobilité.

Afin d'améliorer sa conductivité électrique, il est possible de doper le ZnO avec d'autres éléments du tableau périodique. Ce dopage peut être de type n ou de type p.

#### **I-3-4-1 Dopage de type n :**

Le dopage n consiste à produire un excès d'électrons. Il peut être dans un cas substitutionnel où l'atome dopant vient remplacer un atome de zinc, c'est le cas des éléments du groupe III (B, Al, Ga et In) ou le groupe IV (Pb, Sn). Dans ce cas, la liaison ionique avec les atomes d'oxygène est assurée par deux électrons de l'orbitale externe du dopant, et les autres électrons peuvent migrer dans la bande de conduction. Ou bien le dopant remplace l'atome d'oxygène, c'est le cas des éléments du groupe VII tel que le fluor [23, 24], le chlore et l'iode [25].

Dans d'autres cas interstitiels, où l'atome dopant vient se placer dans l'espace interstitiel de la maille de ZnO. Dans ce cas ils jouent le rôle de donneurs d'électrons [3, 9]. Le dopage de type n permet d'augmenter la conductivité ou diminuer la résistivité des couches minces de ZnO à des valeurs de l'ordre de  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  selon les méthodes d'élaboration des couches minces.

#### **I-3-4-2 Dopage de type p :**

Le dopage p consiste à produire un déficit d'électrons ou un excès de trous. Les dopants accepteurs d'électrons pour le ZnO sont les éléments du groupe I, tel que Li, Na, K, Cu et Ag par substitution des sites de Zn [3], et les éléments du groupe V tel que N, P et As par substitution des sites de O [3,27]. Le dopage p est beaucoup plus difficile à réaliser que le dopage n dans les semiconducteurs à large gap y compris le ZnO. En effet, les dopants accepteurs peuvent être compensés par le zinc interstitiel  $\text{Zn}_i$  et les lacunes d'oxygène  $\text{V}_\text{O}$  [28, 29] ou les impuretés (H) [3]. La faible solubilité du dopant dans la matrice de ZnO et les niveaux profonds des impuretés peuvent être aussi une autre source de problèmes du dopage p [30].

Il a été montré que les éléments du groupe I peuvent être meilleurs dopants p que les sites interstitiels et non substitutionnels à cause de leur faible rayon atomique et par conséquent, ils agissent comme donneurs et non comme accepteurs [31].

#### **I-3-5 Les morphologies du ZnO :**

Le ZnO peut être élaboré dans une large variété de morphologies. En plus de la structure planaire d'épaisseur nanométrique, on rencontre des nano fils [32], des oursins faits de nanofils, des nano-ceintures [33], des nanotubes et nano-bagues [34, 35], des structures

jumelles [36, 37] ...etc. La richesse morphologique du ZnO fait de lui un matériau intéressant pour améliorer le rendement des cellules photovoltaïques en améliorant la récolte des photons provenant du soleil quel que soit l'angle d'incidence [38, 39].

#### **I-4 Conclusion :**

Le ZnO en films minces est effectivement le matériau du 20<sup>ème</sup> siècle, car il représente, le matériau ultime pour la nouvelle technologie grâce à ses propriétés uniques. Ces propriétés optiques et électriques font de lui un sérieux candidat pour plusieurs applications spécialement les structures optoélectronique et transducteurs.

## Références bibliographiques du chapitre I:

- [1] Z.K. Tang, G.K.L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma and Y. Segawa, “*Room temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films*”, Applied Physics Letters vol. 72 (1998) pp. 3270-3272.
- [2] R. Turgeman, O. Gershevitz, M. Deutsch, B. M. Ocko, A. Gedanken and C. N. Sukenik, “*Crystallization of Highly Oriented ZnO Microrods on Carboxylic Acid-Terminated SAMs*”. Chemistry of Materials, vol. 17(20), (2005) pp. 5048–5056.
- [3] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, “*A comprehensive review of ZnO materials and devices*”, Journal of Applied Physics Reviews, vol. 98, (2005) 041301-041404
- [4] H. Morkoç and Ü. Özgür, “*Zinc Oxide: Fundamentals Materials and Device Technology*”, edition WILEY-VCH (2008).
- [5] K. D. NOMENYO, “*Photonique UV : structuration top-down du ZnO pour une émission amplifiée et un transfert d'énergie efficace*”, Thèse de doctorat, Université de Technologie de Troyes, (2014)
- [6] J. Joussot-Dubien, “*Nouveau Traité de Chimie Minérale*”, vol. V, editor. Masson et Cie., Paris, (1962).
- [7] P. Thierry, “*Design of solution-grown ZnO nanostructures*”, Chapter book in “*Towards Functional Nanostructures*”, vol. 7, editor Wang, Zhiming M (2008).
- [8] A. Hafdallah, “*Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique*”, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine (2007).
- [9] A. F. Kohan, G. Ceder, and D. Morgan, “*First-principles study of native point defects in ZnO*”, Physical Review, vol. 61(22)(2000) pp.15019-15027.
- [10] D. Vogel, P. Kreuger and J. Pollmann, “*Ab-initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials*”, Physical Review B : Condensed Matter, vol. 52, (1995) pp. R14316 -R14 319
- [11] D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, C.W. Litton, G. Cantwell and W.C. Harsch, “*Valence-band ordering in ZnO*”, Physical Review B: vol. 60(4) , (1999) pp.2340-2343.
- [12] D. M. Hofmann, A. Hofstaetter, F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, B. K. Meyer, S. B. Orlinskii, J. Schmidt and P. G. Baranov, “*Hydrogen: A Relevant Shallow Donor in Zinc Oxide*”, Physical Review Letters, vol.88(4), (2002) pp. 045504-1 - 045504-4

- [13] H. J. Ko, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, I. Kobayashi and H. Uchiki, "*Photoluminescence properties of ZnO epilayers grown on CaF<sub>2</sub>(111) by plasma assisted molecular beam epitaxy*", Applied. Physics. Letters. Vol.76 (14), (2000) pp. 1905-1907.
- [14] W J Shen<sup>1</sup>, J Wang, Q Y Wang, Y Duan and Y P Zeng, "*Structural and optical properties of ZnO films on Si substrates using a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> buffer layer*", Journal of Physics. D: Applied Physics, vol. 39 (2006) pp. 269-273.
- [15] S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, "*Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution*", Journal of Applied Physics vol. 83 (4) (1998) pp. 2104-2109.
- [16] A. Toumrat, "*Croissance et propriétés optiques des nanostructures de ZnO*", Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine.
- [17] K.I. Hagemark, "*Defect structure of Zn-doped ZnO*", Journal of Solid State Chemistry, vol. 16 (1976) pp. 293-299.
- [18] E.A. Secco and W.J. Moore, "*Diffusion and exchange of zinc in crystalline zinc oxide*", The Journal of Chemical Physics, vol. 26(4), (1957) pp.942-948.
- [19] G.D. Mahan, "*Intrinsic defects in ZnO varistors*", Journal of Applied Physics, vol. 54 (1983) pp. 3825-3832.
- [20] F.A. Kröger, "*The role of imperfection chemistry in the characterization of materials*", Materials Research Bulletin, vol. 2(2), (1967) pp.203–216.
- [21] C. G. Van de Walle, "*Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide*", Physical Review Letters, vol. 85 (2000) pp.1012-1015.
- [22] S. M. Sze, "*Physics of Semiconductor Devices*", 2nd edition, editor: Wiley Eastern Limited, (1983).
- [23] J. Rodríguez-Báez, A. Maldonado, G. Torres-Delgado, R. Castanedo-Pérez and M.d.l.L. Olvera, "*Influence of the molar concentration and substrate temperature on fluorine-doped zinc oxide thin films chemically sprayed*", Materials Letters vol. 60 (13-14), (2006) pp.1594-1598.
- [24] J. Hu and R.G. Gordon, "*Textured fluorine-doped ZnO films by atmospheric pressure chemical vapor deposition and their use in amorphous silicon solar cells*", Solar Cells, vol. 30 (1991) pp.437-450.
- [25] T. Nakayama, "*Laser-induced sputtering Of ZnO, TiO<sub>2</sub>, CdSe and gap near threshold laser fluence*", Surface Science, vol. 133 (1983) pp.101-113.

- [26] A. Janotti, C.G. Van de Walle, “*Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor*”, Report in Progress. Physics. 72(12) (2009) pp. 126501-126530.
- [27] D.C. Look, D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones, D.B. Eason and G. Cantwell, “*Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy*”, Applied Physics Letters, vol. 81 (2002) pp.1830-1832.
- [28] V.A. Nikitenko, “*Luminescence and EPR of zinc oxide*”, Journal of Applied Spectroscopic, vol. 57 (1992) pp. 783-798.
- [29] W. Walukiewicz, “*Defect formation and diffusion in heavily doped semiconductors*”, Physical Review B vol. 50 (1994) pp. 5221-5225.
- [30] S.E. Nikitin, Y.A. Nikolaev, V.Y. Rud, Y.V. Rud, E.I. Terukov, N. Fernelius and J. Goldstein, “*Oscillations of induced photopoleochroism in ZnO/GaAs heterojunctions*”, Semiconductors vol. 38 (2004) pp. 393-396.
- [31] K. Ogata, T. Kawanishi, K. Maejima, K. Sakurai and S. Fujita, “*ZnO growth using homoepitaxial technique on sapphire and Si substrates by metalorganic vapor phase epitaxy*”, Journal of Crystal Growth 237-239 (2002) pp. 553-557.
- [32] S. Xu and Z. L. Wang, “*One-Dimensional ZnO Nanostructures: Solution Growth and Functional Properties*”, Nano Research., vol. 4 (11) (2011) pp. 1013–1098.
- [33] D. F. Zhang, L. D. Sun, J. L. Yin, C. H. Yan, R. M. Wang, “*Attachment-Driven Morphology Evolvment of Rectangular ZnO Nanowires*”, The Journal of Physical Chemistry B, vol. 109(18), (2005) pp. 8786–8790.
- [34] L. Vayssieres, K. Keis, A. Hagfeldt and S. E. Lindquist, “*Three-Dimensional Array of Highly Oriented Crystalline ZnO Microtubes*”, Chemistry of Materials, vol. 13(12), (2001) pp. 4395–4398.
- [35] G. W. She, X. H. Zhang, W. S. Shi, X. Fan and J. C. Chang, “*Electrochemical/chemical synthesis of highly-oriented single-crystal ZnO nanotube arrays on transparent conductive substrates*”. Electrochemistry Communications, vol. 9(12), (2007) pp. 2784–2788.
- [36] D. S. Boyle, K. Govender and P. O'Brien, “*Novel low temperature solution deposition of perpendicularly orientated rods of ZnO: substrate effects and evidence of the importance of counter-ions in the control of crystallite growth*”, Chemical Communications, vol. (1), (2001) pp.80–81.

- [37] H. Jiang, J. Hu, F. Gu and C. Li, "*Self-assembly of solid or tubular ZnO rods into twinning microprisms via a hydrothermal route*". *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 478(1-2), (2009) pp. 550–553.
- [38] M. Zhang, F. Jin, M. Zheng, J. Liu, Z. Zhaoa and X. Duan, "*High efficiency solar cell based on ZnO nanowire array prepared by different growth methods*". *RSC Advances*, vol. 4(21), (2014) pp. 10462–10466.
- [39] M. McCune, W. Zhang, and Y. Deng, "*High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells Based on Three-Dimensional Multilayered ZnO Nanowire Arrays with "Caterpillar-like" Structure*". *Nano Letters*, vol. 12(7), (2012) pp. 3656–3662.



## **Chapitre II: Généralité sur les couches minces et techniques de dépôt**

---

<b>II-1 Introduction.....</b>	<b>19</b>
<b>II-2 Définition d'une couche mince.....</b>	<b>19</b>
<b>II-3 Mécanisme de formation d'une couche mince.....</b>	<b>19</b>
<b>II-4 Techniques des dépôts des couches minces.....</b>	<b>23</b>
<b>II-5 Spray Pyrolyse (SP).....</b>	<b>24</b>
II-5-1 Classification des techniques de spray pyrolyse.....	25
II-5-1-1 Le principe de fonctionnement d'un atomiseur ultrasonique..	26
II-5-1-2 La capacité d'application.....	27
II-5-1-3 La prédiction de la taille des gouttelettes.....	27
II-5-2 Avantages et les inconvénients du spray pyrolyse.....	29
II-5-3 Processus de dépôt impliqués dans spray pyrolyse.....	30
<b>II-6 Conclusion.....</b>	<b>31</b>
<b>Références bibliographique du chapitre II.....</b>	<b>32</b>

---

## **II-1 Introduction :**

Dans ce chapitre nous traiterons la notion de couche mince et son mode de croissance, nous présenterons aussi les différentes techniques d'élaboration des couches minces. Puis, nous détaillerons un peu plus les procédés spray par ultrasons et les phénomènes d'atomisation et d'évaporation des gouttelettes ainsi que l'influence des paramètres opératoires sur les propriétés des films.

## **II-2 Définition d'une couche mince :**

Les couches minces ont la particularité d'avoir l'une des dimensions faibles (épaisseur) par rapport aux deux autres. Ainsi leurs propriétés physiques peuvent différer de celles du matériau massif et sont affectées par le substrat sur lequel elles sont déposées. Une couche mince est un revêtement dont l'épaisseur peut varier de quelques monocouches atomiques à une dizaine de micromètres.

L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons les métaux, alliages, composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères [1].

## **II-3 Mécanisme de formation d'une couche mince :**

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance, décrit comme suit [2] :

- Les espèces, au moment de l'impact sur le substrat, perdent leur composante de vitesse de déplacement et sont absorbées physiquement sur la surface du substrat. Ceci n'est vrai que si l'énergie de ces espèces n'est pas trop élevée.

- Initialement, les espèces absorbées ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat, et se déplacent donc sur sa surface. Pendant ces déplacements, elles vont interagir entre elles ; créant des amas (clusters) qui iront en se développant.

- Ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux, sont thermodynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, il se développent dimensionnellement. Lorsqu'ils atteignent une certaine taille, les îlots deviennent thermodynamiquement stables. On

dit que le seuil de nucléation a été franchi. Cette étape, qui voit la formation d'îlots stables, chimisorbés, et d'une dimension suffisante, s'appelle la nucléation.

- Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite la saturation. La densité de nucléation et la dimension moyenne des îlots dépendent de plusieurs paramètres tels que l'énergie des espèces incidentes, leur quantité par unité de temps et de surface, les énergies d'activation, d'absorption, de désorption, la diffusion thermique, la température, la topologie et la nature chimique du substrat. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces adsorbées ou perpendiculaire par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.

-L'étape suivante du processus de formation de la couche mince s'appelle la coalescence. Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. On peut, pendant cette étape, observer la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlot plus anciens.

- Les îlots deviennent des îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre elles. La structure de la couche passe du type discontinu au type poreux ; peu à peu une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent.

On peut donc résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant que c'est une suite statistique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'îlots, puis une formation d'îles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage de espèces entre ces îles. Selon les paramètres thermodynamiques des dépôts et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrites comme étant :

### ✓ **Du type couche (appelé Frank-van der Merwe) :**

La croissance bidimensionnelle (2D) couche par couche, ou croissance Frank-van der Merwe, est favorisée lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est inférieure ou égale à celle entre la couche mince et le substrat. En plus de la croissance homo-épitaxie, on retrouve de nombreux exemples en hétéro-épitaxie des semi-conducteurs (par exemple

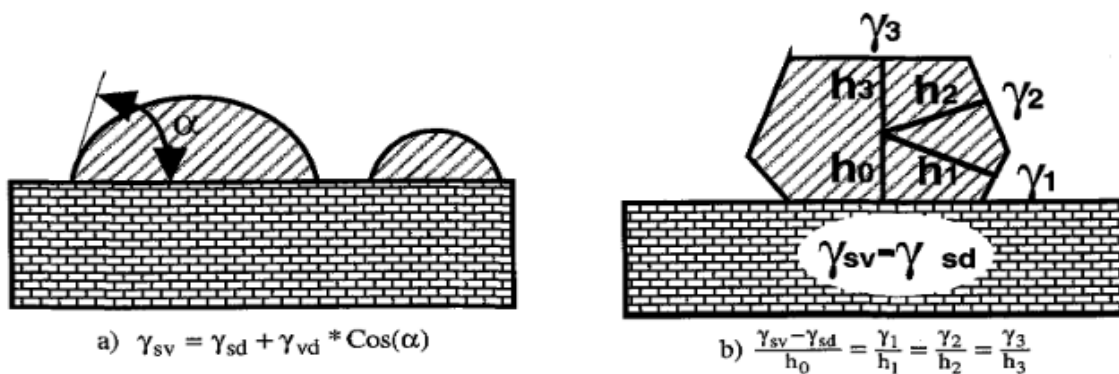
GaAlAs/GaAs) et des métaux (par exemple Cd/W). En termes d'énergie superficielle, on s'attend à avoir ce type de croissance si la l'énergie superficielle substrat-vide obéit à la condition suivante [5] :

$$\gamma_{sv} > \gamma_{sd} + \gamma_{vd} \quad (\text{II-1})$$

Où « s », « v » et « d » désignent respectivement le substrat, le vide (air) et le dépôt.

✓ **Du type îles (appelé Volmer-Weber) :**

Pendant la croissance tridimensionnelle (3D), ou croissance Volmer-Weber, de petits germes sont formés à la surface du substrat. Ceux-ci croissent pour former des îlots qui coalescent ensuite pour donner une couche mince continue. A l'équilibre thermodynamique, on peut relier les énergies superficielle et interfaciale à la forme de l'îlot à l'aide de la formule de Young (a) [3] ou du théorème de Wulff (b), selon l'anisotropie de l'énergie superficielle [4]. Ce mode de croissance est habituellement favorisé lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat comme c'est le cas pour la croissance des métaux sur les isolants ou sur des substrats contaminés.



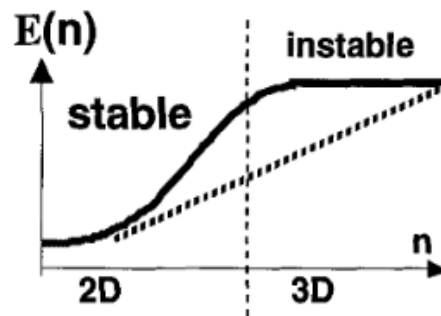
**Figure II-1 : Relation entre la forme de l'îlot et les énergies superficielle et interfaciales dans la croissance tridimensionnelle [5].**

✓ **Du type mixte (appelé Stranski-Krastanov) :**

Le troisième mode de croissance, nommé Stranski-Krastanov (SK), est une combinaison des deux modes précédents de telle sorte qu'après un début de croissance bidimensionnelle, on observe un changement de mode de croissance alors que la formation d'îlots devient énergétiquement favorable. Cette transition d'un mode de croissance 2D vers

3D n'est pas encore complètement comprise bien qu'elle puisse être induite par la relaxation de l'énergie élastique emmagasinée dans une hétérostructure contenant des contraintes. Ce phénomène est à l'origine de la formation des structures auto organisées et des ondulations dans les structures à contraintes compensées.

On peut modéliser la transition de régime de croissance à partir de la courbe donnant l'énergie de la couche déposée en fonction du nombre de couches «  $n$  » comme le montre la figure II-2. Si cette énergie présente un point d'inflexion, le système sera instable vis à vis de fluctuations de hauteurs au-delà de ce point d'inflexion, ce qui tendra vers la formation d'îlots 3D quand l'épaisseur critique sera dépassée [5].

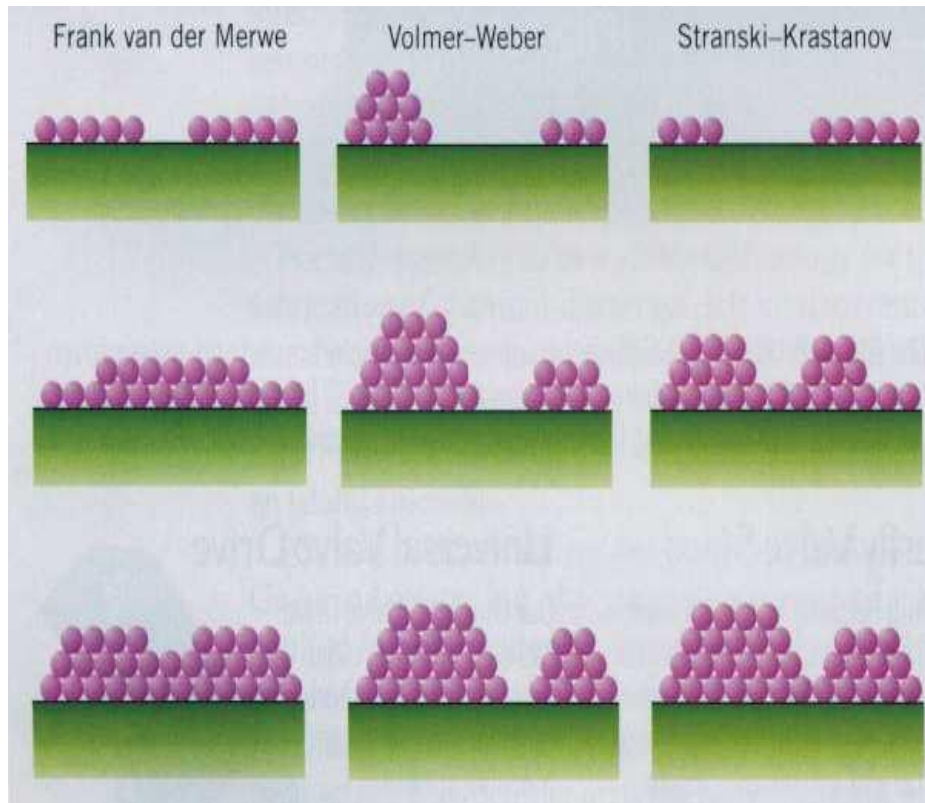


**Figure II-2 énergie en fonction du nombre de couche présentant un point d'inflexion [5].**

Les trois types de formation d'une couche mince sont présentés sur la figure II-3. En fait, dans la quasi-totalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait par la formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue, à l'exception des cas dont les conditions spéciales de dépôts (température du substrat, nature et énergie des espèces incidentes, nature chimique du substrat, caractéristiques du gaz ambiant,...etc), les orientations cristallographiques et les détails topographiques des îlots sont distribués d'une façon aléatoire. Ceci signifie que, lorsque ces îlots vont se rencontrer au cours du processus de croissance, des joints de grains, des défauts et dislocations diverses vont être inclus dans la couche à la suite des désaccords de configuration géométrique et d'orientation cristallographique [6].

Si les grains sont orientés d'une manière aléatoire, les couches seront dites polycristallines. Toutefois, si la dimension des grains est très faible (de l'ordre de  $20\text{\AA}$ ), les couches auront des structures amorphes (non cristallines). Il est à noter que, même si l'orientation des différents îlots est la même sur l'ensemble de la surface du substrat (ce qui peut être obtenu par des conditions de dépôt spéciales) et que ce substrat soit un monocristal,

on n'obtiendra pas une couche monocristalline. Dans ce cas, la couche sera formée par des grains monocristallins orientés parallèlement les uns par rapport aux autres et reliés par des joints de grains à faible angle. Ces couches sont appelées épitaxies monocristallines.



**Figure II-3 : Les trois principaux modes de croissance des couches minces [4].**

D'autres causes pouvant engendrer des défauts dans les couches minces telles que [2]:

- Une différence très grande dans les paramètres de maille entre la couche et le substrat.
- La présence de contraintes importantes dans la couche.
- La prolongation des dislocations dans la couche présentes à la surface du substrat (créées à l'interface substrat-couche).

#### **II-4 Techniques des dépositions des couches minces :**

Dans ce qui suit on s'intéresse aux méthodes de préparation des couches minces. Selon l'organigramme illustre sur la figure II-4, on distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces : les méthodes physiques PVD (Physical Vapor Deposition), telles que la pulvérisation ou évaporation, et les méthodes chimiques, comme la CVD (Chemical Vapor Deposition).

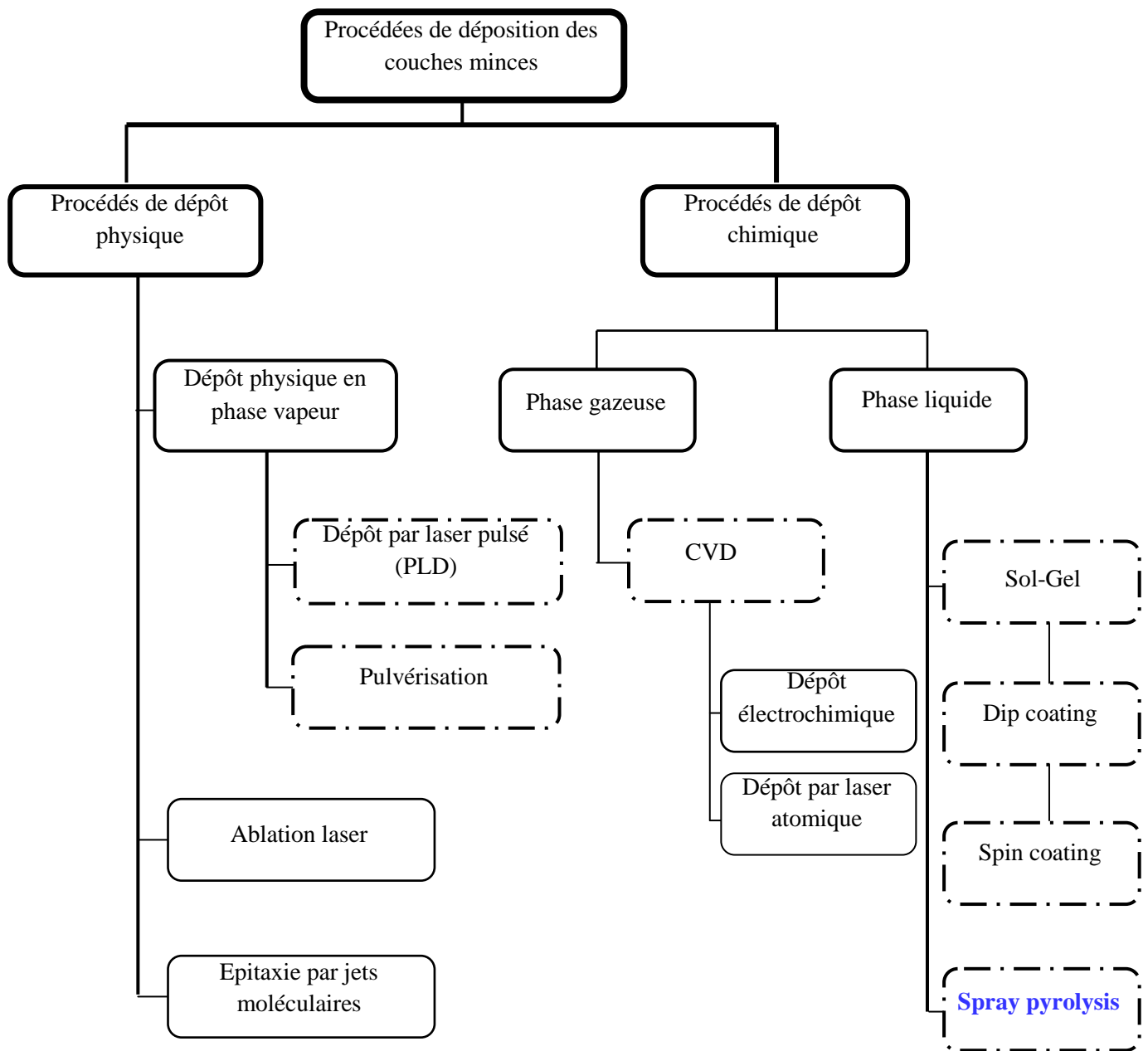


Figure II-4 : Méthodes générale de dépôt des couches minces [8].

## II-5 Spray Pyrolyse (SP) :

Cette technique de revêtement a été le prédécesseur de dépôt de vapeur chimique (CVD) techniques. Le revêtement est appliqué à des températures élevées par pulvérisation de gouttelettes de précurseurs liquides sur des substrats chauds. Les principaux avantages du spray pyrolyses sont que les revêtements sont plus durables que les revêtements déposés sous vide, la variété des précurseurs pourrait être utilisée, et le processus peut être utilisé à un faible

coût que dépôt sous vide. L'inconvénient est que les revêtements ne sont pas uniformes en épaisseur.

### II-5-1 Classification des techniques de spray pyrolyse :

Spray pyrolyse est une technique de traitement polyvalent pour la préparation de films denses et poreux mono ou multicouches, tels que, revêtements céramiques et poudres de matériaux différents et des morphologies [9].

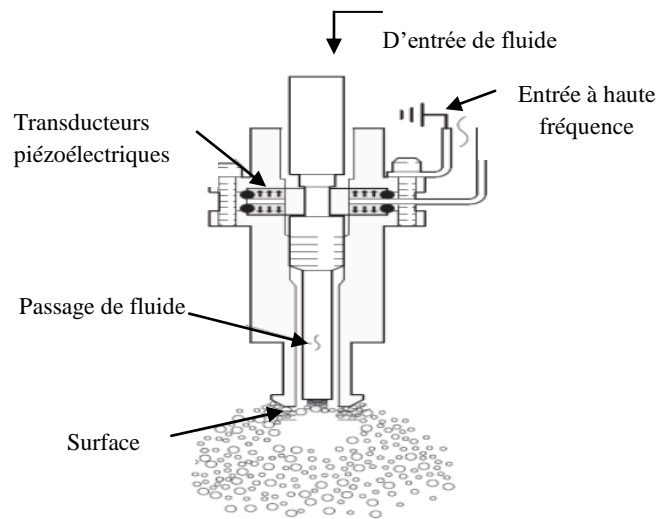
La classification de la technique de pyrolyse par pulvérisation (spray pyrolyse) est généralement attribuée au type de l'atomiseur utilisé dans le système. En outre, la taille des gouttelettes de l'aérosol dépend généralement de la méthode d'atomisation, qui à son tour détermine la qualité du film. Il existe trois grands types d'atomiseurs : Le souffle d'air (à pression), L'électrostatique, et les ultrasons. La technique spray pyrolyse à l'aide du pulvérisateur électrostatique est appelé dépôt par pulvérisation électrostatique (ESD), la technique utilisant l'atomiseur jet d'air est nommé : dépôt par pulvérisation sous pression (PSD), et la technique utilisant atomiseur à ultrasons est généralement reconnu que spray pyrolyse ultrasonique (USP) [8].

**Tableau II-1 : Caractéristiques des atomiseurs couramment utilisés dans la technique spray pyrolyse [10].**

Atomiseur	Taille des gouttelettes ( $\mu\text{m}$ )	Taux d'atomisation ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )
Pression	10-100	3 - non limité
Nébuliseur	0.1-2	0.5-5
Ultrasonique	1-100	$<2$
Electrostatique	0.1-10	--

Atomisation ultrasonique s'appuie sur un dispositif électromécanique qui vibre à une fréquence très élevée. Seuls les fluides de faible viscosité newtonienne pouvaient être atomisé en passant sur la surface vibrante et la vibration a menait le fluide à se briser en gouttelettes. La Figure II-5 montre un exemple de cette technologie d'atomisation ultrasonique [11].





**Figure II-5 : Schéma d'un atomiseur à ultrasons [11].**

#### **II-5-1-1 Le principe de fonctionnement d'un atomiseur ultrasonique :**

Dans l'atomisation ultrasonique, le spray est formé à l'aide des vibrations à haute fréquence. Ces vibrations sont produites par une paire de cristaux piézoélectriques céramiques qui transforment l'énergie électrique en mouvement mécanique à l'aide de l'extension et de la contraction comme réponse aux pulsations électriques.

Les deux hypothèses principales sont proposées pour expliquer le mécanisme de la désintégration du liquide pendant l'atomisation ultrasonique, à savoir l'hypothèse d'onde capillaire et l'hypothèse de cavitation [12]. L'hypothèse d'onde capillaire est basée sur le critère d'instabilité Taylor. L'hypothèse de cavitation est généralement appliquée aux systèmes d'haute fréquence et d'intensité d'énergie élevée.

La buse ultrasonique emploie les ondes soniques à haute fréquence ( $f > 20$  kHz). Les transducteurs piézoélectriques céramiques en forme de disque reçoivent l'entrée électrique sous forme de signal d'haute fréquence d'un générateur et la transforment en mouvement vibratoire à la même fréquence. Les deux cylindres en titane amplifient ce mouvement et augmentent l'amplitude vibratoire à la surface d'atomisation.

Les buses sont configurées de telle manière que l'excitation des cristaux piézoélectriques crée une onde stationnaire transversale dans le sens de la longueur de la buse. Elles sont conçues de façon qu'un plan nodal soit placé entre les cristaux. La surface d'atomisation doit être placée à un anti-nœud où l'amplitude vibratoire est la plus élevée. Donc la longueur de la buse doit être un multiple d'une demi-longueur d'onde. Parce que la longueur

d'onde dépend de la fréquence d'opération, la dimension de la buse est gouvernée par la fréquence. En général, la buse à haute fréquence sera plus petite et créera les gouttelettes plus fines, par conséquent sa capacité de débit maximal sera plus faible que celle de la buse à fréquence basse. Le corps de la buse est fabriqué du titane en raison de ses très bonnes propriétés acoustiques, son excellente durabilité et sa résistance à la corrosion [13].

D'abord, le liquide introduit dans la surface d'atomisation grâce à un tube d'alimentation large et non-bouché qui est installé dans le sens de la longueur de la buse. Il absorbe une partie de l'énergie vibratoire et établit le mouvement d'onde à la surface du liquide. Afin que le liquide atomise, l'amplitude vibratoire de la surface d'atomisation doit être soigneusement contrôlée. L'énergie sera insuffisante pour produire les gouttelettes si l'amplitude est moins que l'amplitude critique. Si l'amplitude est excessivement élevée, le liquide est déchiré et les grands "morceaux" du liquide sont éjectés. Pour l'atomisation ultrasonique, les niveaux de l'énergie sont généralement moins de 15 watts [13].

### **II-5-1-2 La capacité d'application :**

L'atomisation ultrasonique est appliquée pour les liquides qui ne peuvent pas être pulvérisés avec succès dans l'atomiseur rotatif, la buse à pression, la buse pneumatique...en vue d'obtenir des tailles désirées de gouttelette.

Les buses ultrasoniques couvrent une large gamme de débit, le débit maximal dépend aussi de fréquence de fonctionnement. Dans une même surface d'atomisation, plus la fréquence est basse, plus le débit maximal est important. En plus, si plus la viscosité ou la teneur en solide de la solution est élevée, plus le débit maximal est faible [13].

### **II-5-1-3 La prédiction de la taille des gouttelettes :**

La fréquence de la vibration ultrasonique détermine la taille des gouttelettes dans l'atomisation ultrasonique, donc les gouttes très fines (1-5 $\mu$ m) peuvent être produites par l'augmentation de fréquence. L'épaisseur du film liquide formée sur la surface vibratoire a aussi de l'influence sur la taille des gouttelettes et elle est contrôlée par le rajustement de débit du liquide. L'épaisseur du film liquide est influencée par les propriétés physiques-chimiques du liquide, principalement la tension superficielle et la viscosité.

Quoiqu'il y ait beaucoup de catégories d'atomiseur qui sont produites par l'ultrason, les atomiseurs d'onde capillaire sont très utilisés. Quand la majorité des gouttelettes sont formées

par le mécanisme d'onde capillaire, la taille de gouttelettes peut être estimée par l'équation de Lang [14]:

$$d_p = 0.34 \left( \frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (\text{II-2})$$

Avec:

$\sigma$  : la tension superficielle (dyne/cm).

$\rho$  : la densité (g/ml).

$f$  : la fréquence d'excitation (Hz).

$d_p$  : la taille de gouttelette (cm).

Néanmoins l'équation de Lang n'indique pas la dépendance de la viscosité du liquide et du débit volumétrique du liquide. Donc afin de prédire la taille des gouttelettes avec le débit important du liquide, une autre équation est proposée par Mochida [15]:

$$d_p = 31.7 \left( \frac{\sigma}{\rho} \right)^{0.354} \cdot \eta^{0.303} \cdot Q^{0.139} \quad (\text{II-3})$$

Où:

$\eta$  : la viscosité du liquide (cP)

$Q$  : le débit volumétrique (lpm)

Cette dernière équation n'est pas assez satisfaisante parce qu'elle ne tient pas en compte la fréquence d'excitation et de l'amplitude des oscillations.

Dans les études, Rajan et Pandit [12] ont proposé une corrélation par l'introduction des nombres sans dimension qui incluent des propriétés physiques-chimiques du liquide et des paramètres ultrasoniques:

$$d_p = \left( \frac{\sigma\pi}{\rho f^2} \right)^{0.33} [1 + A(We)^{0.22}(Oh)^{0.166}(I_N)^{-0.0277}] \quad (\text{II-4})$$

Avec :

$We = \left( \frac{fQ\rho}{\sigma} \right)$  : le nombre Weber modifié

$Oh = \left( \frac{\eta}{fA_m^2\rho} \right)$  : le nombre Ohnesorge modifié

$I_N = \left( \frac{f^2 A_m^4}{cQ} \right)$  : le nombre d'intensité.

$A_m$  : l'amplitude d'onde sonore ( $\mu\text{m}$ )

$C$  : la vitesse sonore dans le milieu liquide (m/s)

$\sigma$  : la tension superficielle (N/m)

$\rho$  : la densité ( $\text{kg/m}^3$ )

$f$  : la fréquence d'excitation (Hz)

$d_p$  : la taille de gouttelette ( $\mu\text{m}$ )

$\eta$  : la viscosité du liquide (Pa.s)

Sur la base des données expérimentales, une équation empirique est proposée comme suivant :

$$d_p = 1600 \left( \frac{P}{F} \right)^{-0.4} \cdot \eta^{0.166} \cdot Q^{0.207} \cdot f^{-0.66} \cdot \sigma^{0.11} \cdot \rho^{-0.274} \quad (\text{II-5})$$

Avec :

$Q$  : le débit volumétrique ( $\text{m}^3/\text{s}$ )

$P$  : la puissance (W)

$F$  : la surface de vibration ( $\text{m}^2$ ) [13].

D'après les équations précédentes, on peut bien constater qu'il existe une relation entre la taille des gouttelettes, l'amplitude de l'onde ultrasonique, la tension superficielle et la viscosité. Cette dépendance est considérée comme l'un des éléments les plus affectant sur les propriétés des couches minces déposées.

### II-5-2 Les Avantages et les inconvénients du spray pyrolyse :

En comparaison avec d'autres méthodes de dépôt de couches minces, spray pyrolyse présente de nombreux avantages, notamment : chambre de réaction ouverte, un accès facile à observer le processus de dépôt et d'ajustement au cours de l'expérience. Il a aussi la capacité de fabrication multicouche qui est très attrayant pour faire des films fonctionnellement gradués. La composition de la couche peut être réglée en modifiant les solutions de précurseur.

Spray pyrolyse est d'un grand intérêt pratique dans le traitement des films denses et poreux, en optimisant les variables de dépôt tels que: température de dépôt, la nature de substrat, la composition de précurseur et de la concentration, la composition du solvant, le taux d'écoulement de la solution, le taux de flux de gaz, etc. Les films peuvent également être obtenus sur de grandes surfaces à des températures  $\sim 500^\circ\text{C}$ . L'un des avantages majeurs de

spray pyrolyse est la possibilité de produire des particules à plusieurs composantes avec stœchiométrie exacte souhaitable dans le produit final.

En fonction de la température du substrat, de type précurseur et de la distance de bec – substrat, les gouttelettes peuvent s'évaporer ou de se décomposer complètement avant d'atteindre le substrat, ce qui entraîne un processus semblable à la technique CVD.

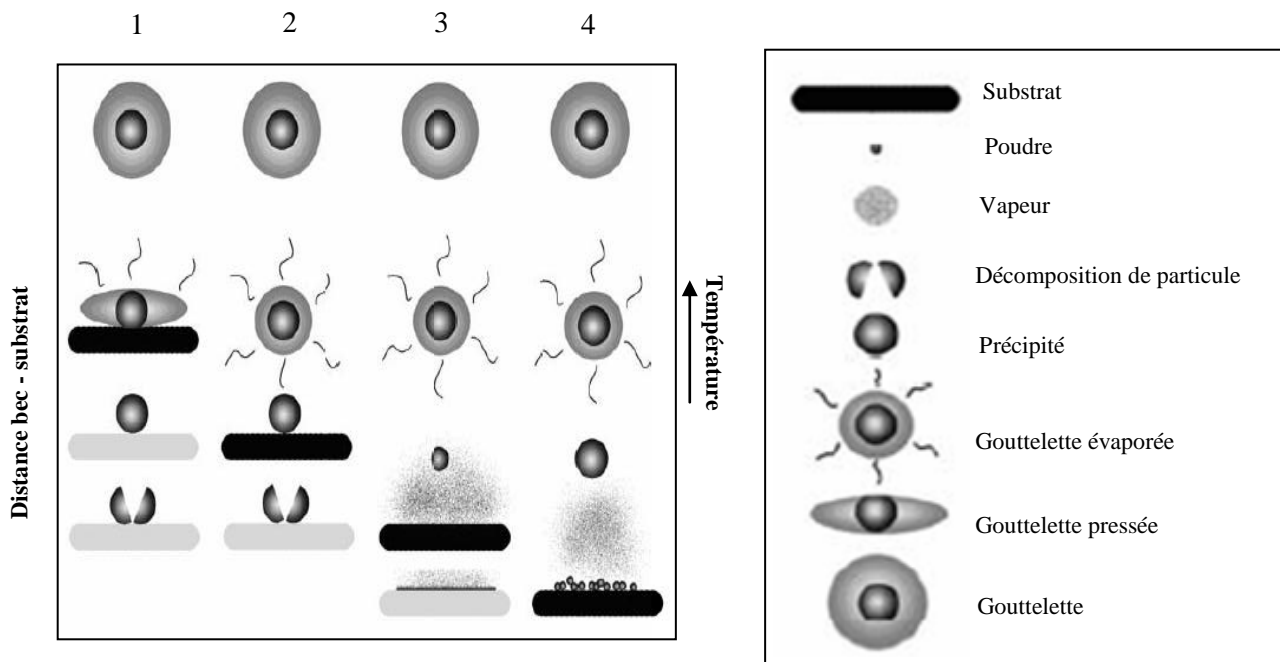
Malgré les nombreux avantages de cette méthode, les atomiseurs ultrasoniques ont encore quelques inconvénients cités comme suivants :

- Sans flexibilité, chaque atomiseur fabriqué ne fonctionne efficacement qu'à une fréquence fixe.
- La fonction du transducteur piézoélectrique est limitée par la température d'opération maximale. Où, la propriété piézoélectrique du matériau disparaît à cette température.
- Le rendement est limité par la superficie de la surface vibratoire. Parce que le transducteur à haute fréquence est minuscule, les atomiseurs ultrasoniques industriels ne peuvent pas fonctionner avec les transducteurs à haute fréquence. Bien que les transducteurs piézoélectriques puissent fonctionner dans la gamme large de la fréquence (de 30 kHz à 5 MHz), ils ne peuvent pas fonctionner aux basses fréquences pour obtenir un rendement élevé, car l'amplitude vibratoire est insuffisante pour former des gouttelettes.

### **II-5-3 Processus de dépôt impliqués dans spray pyrolyse :**

Il existe des processus qui se produisent trop de manière séquentielle ou simultanée pendant la formation du film par spray pyrolyse de ces êtres modélisés d'une manière simple. Il s'agit notamment de solution de pulvérisation, le transport et l'évaporation des gouttelettes de précurseur, d'étalement sur le substrat, le séchage et la décomposition du sel précurseur.

La compréhension de ces processus permettra d'améliorer la qualité du film. Dépôt de couches minces à l'aide de spray pyrolyse peut être divisé en trois étapes principales: d'atomisation de la solution de précurseur, le transport de l'aérosol résultant et la décomposition du précurseur sur le substrat. Toutefois, quatre types de processus qui peuvent survenir lors du dépôt sont présentés sur la Figure II-6.



**Figure II-6 : Schématique illustrant différents procédés de dépôt qui se produisent lorsque la variation de la distance bec - substrat et la température de dépôt [8].**

Dans le procédé N°1, la gouttelette éclabousse le substrat, se vaporise et laisse un précipité dans lequel la décomposition se produit.

Dans le procédé N°2, le solvant s'évapore avant que la gouttelette n'atteigne la surface et que le précipité frappe la surface où se produit la décomposition.

Dans le procédé N°3, le solvant se vaporise lorsque la gouttelette s'approche du substrat, puis le solide fond et se vaporise (ou se sublime) et la vapeur diffuse vers le substrat pour y subir une réaction hétérogène.

Dans le procédé N°4, à des températures plus élevées, le composé métallique se vaporise avant d'atteindre le substrat et la réaction chimique a lieu en phase vapeur [16].

## II-6 Conclusion :

Ce chapitre a été consacré pour l'explication des différentes techniques d'élaboration des oxydes en couches minces, et nous sommes concentrés spécifiquement sur la technique spray ultrasonique.

Puisque dans le cadre de cette thèse, nous cherchons à étudier l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés microstructurales, électriques et optiques des couches déposées, ce travail est absolument indispensable afin de bien maîtriser les paramètres de préparation en fonction des propriétés visées.

### Références bibliographiques du chapitre II :

- [1] A. Hafdallah, "Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique", Mémoire de Magister, Université de Constantine, (2007).
- [2] I. Langmuir, "*Chemical reactions at low pressures*", 1. Journal of the American Chemical Society, 37(5), (1915) pp.1139–1167.
- [3] A. Marty, S. Andrieu, "*Croissance et structure des couches minces*", Journal de physique IV, colloque C7, supplément au journal de physique III, volume 6, (1996) pp. C7 (3 – 11).
- [4] A. Masson, "*Fundamental phenomena in nucleation and growth of crystals part b: stability and mobility of aggregates on surfaces*", Materials Science Forum vols. 59-60, (1991) pp. 41–64.
- [5] J. M. Bermond, "*fundamental phenomena in nucleation and growth of crystals part a: macroscopic concepts and energetic*", Materials Science Forum vols. 59-60, (1991) pp. 1–40.
- [6] S. Cho, J. Ma, Y. Kim, Y. Sun, G. K. L. Wong and J. B. Ketterson, "*Photoluminescence and ultraviolet lasing of polycrystalline ZnO thin films prepared by the oxidation of the metallic Zn*", Applied Physics Letters, vol.75(18), (1999) pp. 2761–2763.
- [7] X. T. Zhang, Y. C. Liu, L. G. Zhang, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, W. Xu, G. Z. Zhong, X. W. Fan, and X. G. Kong, "*Structure and optically pumped lasing from nanocrystalline ZnO thin films prepared by thermal oxidation of ZnS thin films*", Journal of Applied Physics, vol.92(6), (2002) pp. 3293–3298.
- [8] H. A. Hamedani, "*Investigation of deposition parameters in ultrasonic spray pyrolysis for fabrication of solid oxide fuel cell cathodes*", Master Thesis de, Georgia Institute of Technology, (2008).
- [9] D. Perednis. "*Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells*", PhD Thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich. (2003).
- [10] G. L. Messing, S.-C. Zhang, and G. V. Jayanthi, "*Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis*", Journal of the American Ceramic Society, vols. 76(11), (1993) pp. 2707–2726.
- [11] [http://www.elliottequipment.com/MediaLibraries/ElliottEquipment/PDFs/Ask%20Elliott/ATOMIZ\\_1.PDF](http://www.elliottequipment.com/MediaLibraries/ElliottEquipment/PDFs/Ask%20Elliott/ATOMIZ_1.PDF)

- [12] R. Rajan, A.B. Pandit, “*Correlations to predict droplet size in ultrasonic atomization*”. Ultrasonics vol. 39(4), (2001) pp. 235–255.
- [13] D. Q. Nguyen, “*Étude comparative expérimentale des opérations d’atomisation et d’autovaporisation : application à la gomme arabique et au soja. Génie des procédés*”, thèse de Doctorat, Université de La Rochelle, (2014) pp. 23-26.
- [14] R. J. Lang, “*Ultrasonic Atomization of Liquids*”, The journal of the acoustical society of America, vol. 34(1), (1962) pp. 6-8.
- [15] T. Mochida, “*Ultrasonic Atomization of Liquids*”, in: Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Conference on Liquid Atomization and Spray Systems. Fuel Society of Japan, Tokyo, Japan, (1978) pp. 193–200.
- [16] J. C. Viguié and J. Spitz, “*Chemical Vapor Deposition at Low Temperatures*”, Journal of the Electrochemical Society: solid-state science and technology, vol. 122(4), (1975) pp.585-588.



## **Chapitre III : Méthode d'élaboration et de caractérisation des couches minces**

---

<b>III-1 Introduction.....</b>	<b>35</b>
<b>III-2 Dépôt par spray ultrasonique .....</b>	<b>35</b>
III-2-1 Conditions expérimentales avant dépôt .....	35
III-2-2 Dépôt des couches minces.....	36
<b>III-3 Techniques de caractérisations .....</b>	<b>37</b>
III-3-1 Caractérisation structurale .....	38
III-3-1-1 La diffraction des rayons X.....	38
III-3-1-1-1 Coefficient de texture.....	39
III-3-1-1-2 Paramètres de maille.....	40
III-3-1-1-3 Mesure la taille des grains.....	41
III-3-1-1-4 Mesure les contraintes des couches.....	42
III-3-1-1-5 Densité de dislocation de couche mince.....	44
III-3-2 Caractérisation morphologique.....	44
III-3-2-1 La microscopie électronique à balayage.....	44
III-3-2-2 La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX).....	45
III-3-3 Caractérisation optique.....	46
III-3-3-1 Mesure de la transmittance .....	46
III-3-3-1-1 Mesure du gap optique.....	46
III-3-3-1-2 Mesure de l'énergie d'Urbach .....	47
III-3-3-1-3 Indice de réfraction .....	48
III-3-4 Caractérisation électrique.....	49
III-3-4-1 Mesure de la résistivité électrique.....	49
<b>III-4 Condition d'optimisation des couches minces.....</b>	<b>51</b>
<b>III-5 Conclusion.....</b>	<b>51</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre III.....</b>	<b>52</b>

---

### **III-1 Introduction:**

Le matériau d'oxyde de zinc possède des propriétés physiques et optiques intéressantes qui attirent l'intérêt des divers groupes de recherche ces dernières années. Cet oxyde peut être préparé selon différentes méthodes. Pour notre part, nous avons opté au spray ultrasonique qui est une méthode simple et peu coûteuse. De plus, un des avantages de sa voie chimique douce est de pouvoir aisément modifier et contrôler les différents paramètres tels que la concentration de solution, la température de déposition et les type de précurseurs...etc.

### **III-2 Déposition par spray ultrasonique:**

Pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de Zinc, nous nous sommes basés sur les travaux faites au sein de notre laboratoire [1-5]. Ce qui nous a permis de fixer préalablement les paramètres opératoires liés au dispositif expérimental utilisé comme suit :

- Distance substrat-gicleur : 4.5 cm
- Température de déposition : 400°C
- Temps de déposition : 10 min
- Amplitude d'onde ultrasonique : 35%

#### **III-2-1 Conditions expérimentales avant déposition :**

Puisque la propreté et l'état de la surface du substrat affect directement la qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon, il faut considérer sérieusement le nettoyage du substrat afin d'éliminer toute trace de graisse et/ou de poussière ainsi que de vérifier la surface du substrat à ne pas contenir des rayures ou les défauts de planéité (à l'œil). Cela est indispensable pour une bonne adhérence du dépôt sur le substrat et son uniformité (épaisseur constante). Donc, avant toute déposition, le substrat en verre est choisi puis nettoyé selon le protocole suivant :

- Un dégraissage à l'acétone,
- Un rinçage à l'eau distillé,
- Un dégraissage à l'éthanol,
- Un nouveau rinçage à l'eau distillé,
- Et enfin, un séchage à l'air chaud.

### III-2-2 Dépôt des couches minces :

Après la préparation de substrat, la prochaine étape est de déposer les couches d'oxyde de zinc à partir d'une solution de départ et à l'aide du dispositif spray ultrasonique. Une solution contenant les différents constituants du composé est pulvérisée mécaniquement sur des substrats qui sont disposés sur un porte substrat chauffé graduellement jusqu'à la température de 400 °C comme révélé par la figure III-1. A cause de cette température, des éléments de la solution seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), et ne reste que notre composé à former qui est l'oxyde de zinc, ou bien l'oxyde de Zinc dopé. Dans notre travail, nous avons divisé la partie expérimentale en deux axes :

- **Dans le premier axe :** Le choix d'un sel et du solvant est la première tâche importante avant l'optimisation des paramètres. Les paramètres de pulvérisation optimaux diffèrent en générale considérablement pour chaque type de sel (précurseur) et dépendent fortement des propriétés physiques du solvant. Dans la première étape, l'expérience a été menée pour trouver les matériaux précurseurs appropriés et les paramètres de dépôt pour produire une meilleure microstructure sur un substrat de verre. Nous allons changer la source de base de Zinc qui a contribué à la formation des couches minces et ensuite nous étudierons leur effet sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques de ces couches. Parmi les composés minéraux source de Zinc utilisés: Les acétates de Zinc, les Nitrates de zinc et les chlorures de Zinc avec différentes molarités : 0,1 – 0,2- 0,3 et 0,4 mol/l.
- **Dans le deuxième axe :** Afin d'améliorer les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO, nous avons de plus divisé cet axe en deux parties, dans la première partie nous avons étudié l'effet du dopage par l'étain sur les différentes propriétés des couches minces. Pour ce faire, nous avons utilisé le chlorure d'étain ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) comme source de dopant, avec des taux de dopage égale à 1, 3, 5, 7 et 9 wt.% Sn, et ensuite dans la seconde partie nous avons fait une étude en fonction de la température de recuit. Nous savons que le traitement thermique ou le recuit des films est souvent utilisé pour améliorer la cristallinité des films, ainsi que leurs propriétés optiques et électriques. Le tableau III-1 résume les conditions de notre travail expérimental.

**Tableau III-1 : Récapitulation des conditions de travail expérimental.**

1 <sup>er</sup> Axe	Effet de Précurseur de Zinc avec différentes molarités	Acétate de zinc Nitrate de zinc Chlorure de zinc 0,1-0,2-0,3 et 0,4 mol/l	Distance bec-substrat (cm)	Température De dépôt (°C)	Temps de dépôt (min)
			4,5	400	10
2 <sup>ème</sup> Axe	Effet de dopage par l'étain	1- 3 -5- 7 et 9 wt.%			
	Effet de recuit	425°C 475°C 525°C	60 min		

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation de la solution et les substrats. La figure ci-dessous présente le dispositif de spray ultrasonique :

- 1) Générateur ultrason de 40kHz
- 2) Plaque chauffante.
- 3) Porte substrat.
- 4) Régulateur de température.
- 5) Appareille pour contrôler le débit (pousse- seringue).
- 6) Atomiseur.
- 7) Seringue (récipient de solution)
- 8) Thermocouple

**Figure III-1: Montage du technique spray ultrasonique.**

### III-3 Techniques de caractérisations :

Le but de ce travail est l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des films de ZnO déposés sur des substrats en verre, par spray Ultrasonique. Pour cela, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, qui permettent d'observer et optimiser

l'influence de plusieurs facteurs de dépôt tels que : le meilleur type de précurseur, la molarité la plus convenable, et le meilleur taux de dopage. C'est dans ce contexte que ces couches ont été analysées par différentes techniques de caractérisation.

### III-3-1 Caractérisation structurale :

#### III-3-1-1 La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X sert à déterminer la structure cristalline d'un matériau donné que ce soit cristallin ou polycristallin. Le dispositif de caractérisation est constitué d'un goniomètre  $\Theta - 2\Theta$  automatisé et commandé par un logiciel. Cette technique est basée sur l'enregistrement de l'intensité diffractée par l'échantillon lors de son déplacement et celui du détecteur. L'échantillon et le détecteur tournent à des vitesses uniformes de  $\Theta$  et de  $2\Theta$  respectivement. Le dispositif expérimental représenté par la figure III-2 contient :

- une source de rayons X qui envoie les rayons X sur l'échantillon
- un cercle Goniométrique à l'intérieur duquel se trouve l'échantillon.
- un détecteur

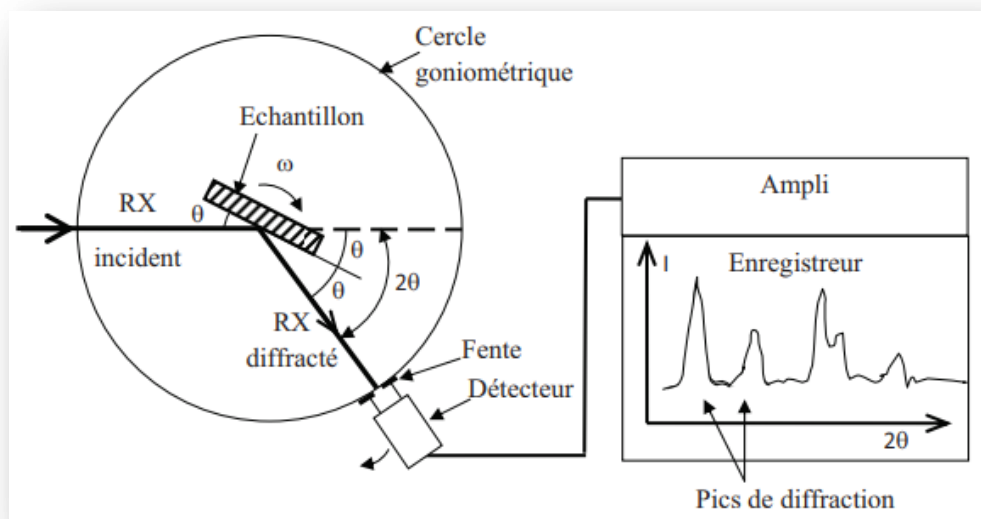


Figure III-2: Dispositif expérimental de la technique de diffraction des rayons X.

La diffraction des rayons X répond à la loi de Bragg qui sera satisfaite entre les plans atomiques du matériau :

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{III-1})$$

Avec :

$d_{(hkl)}$ : distance qui sépare les plans atomiques d'indice (hkl)

$\theta$ : angle d'incidence des rayons X sur l'échantillon à caractériser

$\lambda$ : longueur d'onde du faisceau des rayons X

$n$  : ordre de la réfraction.

Cette relation montre que lorsqu'il y a diffraction des rayons X par l'échantillon à analyser, il est possible de déterminer les distances entre les plans atomiques  $d_{(hkl)}$ .

Les études de l'état cristallin présentes ont été faite de manière systématique sur toutes nos couches minces. Ces études ont réalisé par diffraction de rayons X à l'aide d'un diffractomètre D8 ADVANCE, avec une ouverture de détection de 20° à 80°. Les rayons ont été produits à partir d'une source de radiation Cu-K $\alpha$  à anode en cuivre ayant une longueur d'onde de  $\lambda=1.54183\text{\AA}$ , une tension de 40 kV et un courant de 40 mA.

Le spectre enregistré lors de l'analyse de l'échantillon est lu par le logiciel. Des pics apparaissent sur le spectre, correspondent à des familles de plan (hkl). Afin d'identifier chaque famille, il faut se référer aux fichiers ASTM (American Society for Testing Materials).

### III-3-1-1-1 Coefficient de texture :

La diffraction des rayons X permet également de déterminer l'orientation des cristaux des couches et ainsi de déterminer les directions privilégiées de croissance. Les différents coefficients de texture  $TC_{(hkl)}$  ont été calculées à partir des données de rayons X en utilisant la formule suivante [6] :

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum_N I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (\text{III-2})$$

Où :

$I(hkl)$  : intensité de pic correspond au plan (hkl).

$I_0(hkl)$ : intensité de pic correspond au plan (hkl) référé aux fichiers ASTM.

### III-3-1-1-2 Paramètres de maille :

Les paramètres de maille désignent la dimension d'une maille élémentaire. Dans le cas d'une structure hexagonale telle que le ZnO, on s'intéresse à deux paramètres : la distance entre deux atomes de zinc adjacents dans un plan horizontal «  $a$  » et la plus grande distance entre deux atomes de zinc dans deux plans adjacents «  $c$  » ainsi illustré par la figure III-3[7].

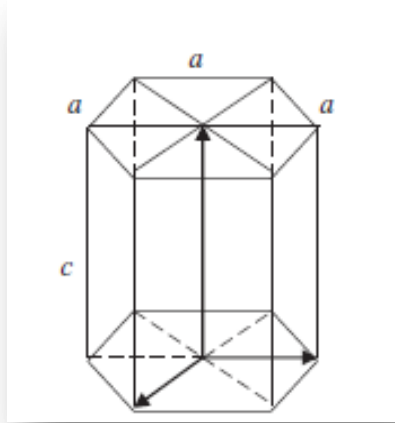


Figure III-3 : Schéma de la structure hexagonale du ZnO [7].

Selon la loi de Bragg, ces paramètres sont comme suivant :

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{(100)}} \quad (\text{III-3})$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{(002)}} \quad (\text{III-4})$$

Où,  $\lambda$  correspond à la longueur d'onde de la radiation utilisée ( $\lambda=0.154183\text{nm}$ ) et  $\theta$  à l'angle de Bragg du pic (100) et (002) pour  $a$  et  $c$  respectivement [8].

Le volume de la maille élémentaire de wurtzite est donné par la relation suivante :

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (\text{III-5})$$

La figure III-4 montre les longueurs de liaison  $L_{(\text{Zn-O})}$  du plus proche voisin le long de la direction  $c$ , qui traduit le déplacement entre les plans atomiques successifs est donné par [9] :

$$L_{Zn-O} = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 c^2} \quad (III-6)$$

Avec :

$$u = \left( \left( \frac{1}{3} \right) \left( \frac{a^2}{c^2} \right) + \frac{1}{4} \right) \quad (III-7)$$

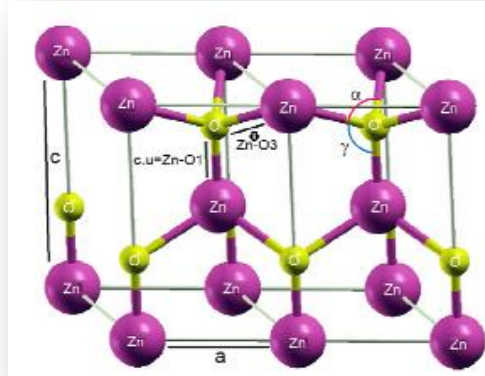


Figure III-4: La longueur de liaison (Zn-O) le proche voisin.

### III-3-1-1-3 Mesure de la taille des grains :

Parmi les utilisations de la diffraction des rayons X, le calcul de la taille des grains des différents échantillons obtenues. Afin de s'assurer des valeurs des tailles de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [10,11] :

$$D = \frac{0.94\lambda}{\Delta\theta \cos \theta_{(hkl)}} \quad (III-8)$$

Où :

$D$  : est la taille des grains (en nm)

$\lambda$  : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X ( $\lambda=0.154183$  nm)

$\theta$  : est l'angle de diffraction (en radian)

$\Delta\theta_{hkl}$  : est la largeur à mi-hauteur (en radian)

Il est à noter que ce paramètre  $D$  peut être différent de celui obtenu à partir des images au MEB. Ceci peut être expliqué par le regroupement de cristallites pour former des particules. En effet, à partir de la mesure de DRX, la taille des cristallites est mesurée directement dans un volume du cristal qui diffracte les rayons X de manière cohérente.



A l'inverse les images obtenues par MEB permettent de visualiser plutôt les regroupements de cristallites et seule la distance entre les joints des particules peut être obtenue [12].

Une autre explication possible est que la taille des cristallites obtenue par DRX reflète une mesure perpendiculaire alors que la taille des particules obtenue par MEB reflète une mesure longitudinale [13].

#### III-3-1-1-4 Mesure des contraintes des couches :

De nombreuses études ont été faites sur les contraintes de couche [14-16], qui montre une étude systématique des différentes sources des contraintes qui peuvent exister dans les couches minces élaborées.

\*Contrainte thermique : La contrainte thermique apparaît suite à une différence des coefficients de dilatation thermique  $\alpha$  entre la couche et le substrat sur lequel la couche est déposée lorsqu'ils se trouvent à une température de dépôt différente de celle ambiante. Ce phénomène peut également apparaître au moment d'un recuit post-dépôt.

A la température ambiante, le coefficient  $\alpha$  pour le verre est de  $(8-10) \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  [13]. Quant au cristal de ZnO à structure hexagonale, ses coefficients de dilatation  $\alpha_{11}$  et  $\alpha_{33}$  à l'ambiante sont de  $6,05 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  et  $3,53 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  respectivement [15].

On note que, quel que soit l'orientation et la valeur de  $\alpha_{\text{ZnO}}$ , le coefficient de dilatation de substrat utilisé est plus grand que celui de ZnO. Par ailleurs, les dimensions du film déposé sont fixées par celles du substrat. En conséquent, cette inadéquation thermique engendre également des contraintes dans la couche déposée.

\*Contrainte de cohérence : Lorsque les réseaux cristallins des deux matériaux s'accommodent parfaitement l'un à l'autre, une relation cristallographique peut apparaître dans l'interface, on parle alors de relation d'épitaxie [14]. Parfois, une déformation due au désaccord du paramètre de maille des matériaux peut être aussi entraînée par cette accommodation. Ce genre de déformation génère alors des contraintes de cohérence dans les matériaux contactés.

Selon les conditions de croissance de couche, ces différentes sources de contraintes peuvent interagir les unes avec les autres. L'état de contrainte dans la couche peut être déterminé par l'analyse DRX. Selon le modèle de contrainte bi-axiale, la contrainte  $\varepsilon$  suivant

l'axe  $c$  perpendiculaire au plan du substrat est calculée à partir du paramètre de maille  $c$  [17,18]:

$$\varepsilon (\%) = \frac{c_{film} - c_0}{c_0} \times 100 \quad (III-9)$$

Où :  $c_{film}$  est la constante de maille de la couche élaborée et  $c_0$  est la constante de maille de la couche sans contrainte ( $c_0 = 0,5206$  nm [19]).

Le signe de ce paramètre indique que la couche subi une contrainte compressive (négative) ou bien dans une contrainte extensive (positive) suivant l'orientation de la croissance de couche (axe  $c$ ). La contrainte résiduelle  $\sigma$  parallèle à la surface de couche est exprimée comme [17,18] :

$$\sigma = \frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})}{2c_{13}} \times \frac{c_{film} - c_0}{c_0} \quad (III-10)$$

Avec,  $c_{ij}$  est la constante élastique pour une structure monocristallin du ZnO ( $c_{13} = 104,2$  GPa,  $c_{33} = 213,8$  GPa,  $c_{11} = 208,8$  GPa et  $c_{12} = 119,7$  GPa [17,18]).

En remplaçant ces dernières valeurs, la relation III-10 devient comme suit :

$$\sigma (GPa) = -233 \times \varepsilon \quad (III-11)$$

La relation (III-10) explicite le lien entre la contrainte bi-axiale  $\varepsilon$  et la contrainte résiduelle  $\sigma$ . Ils ont la direction opposée dans le plan de l'interface de couche et du substrat comme ça peut être aperçu sur la figure III-5. Ceci montre l'intérêt de la mesure du paramètre de maille  $c$  puisqu'il nous permet de connaître l'état des contraintes vers différentes directions dans la couche déposée.

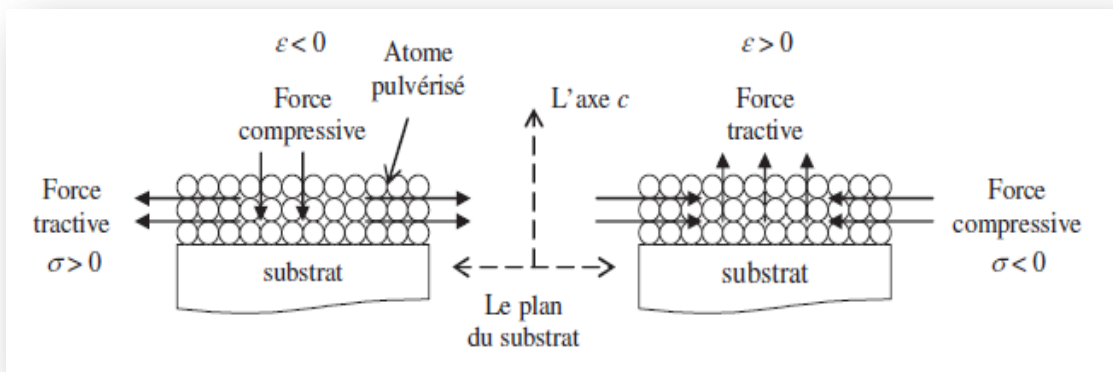


Figure III-5 : Schéma des contraintes subies dans le matériau [7].

### III-5-1-1-5 Densité de dislocation de couche mince :

La densité de dislocation de couche  $\delta$  est un paramètre qui présente directement l'imperfection du réseau cristallin, et qui correspond à la longueur de ligne de dislocation par unité de volume du cristal. Cette densité peut s'écrire en fonction de la taille moyenne des cristallites selon la relation suivante [20] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{III-12})$$

Où :  $D$  est la taille moyenne des cristallites donnée par nm.

### III-3-2 Caractérisation morphologique :

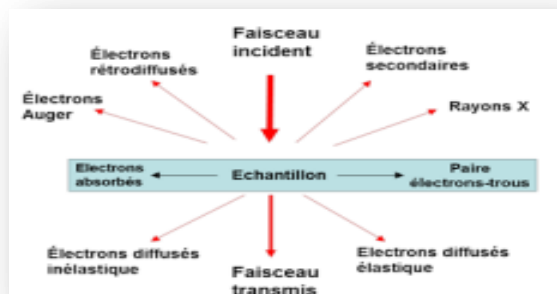
#### III-3-2-1 La microscopie électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse qui permet de visualiser la morphologie de la surface et l'épaisseur des couches minces.

Le principe du microscope est basé sur le balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau très fin d'électrons suivi de la détection des électrons secondaires émis par l'échantillon. Cet effet est transformé en un signal électrique qui permet l'obtention de l'image de la surface.

La figure III-6 présente les différentes particules qui résultent de l'impact d'un faisceau électrique sur une surface solide.

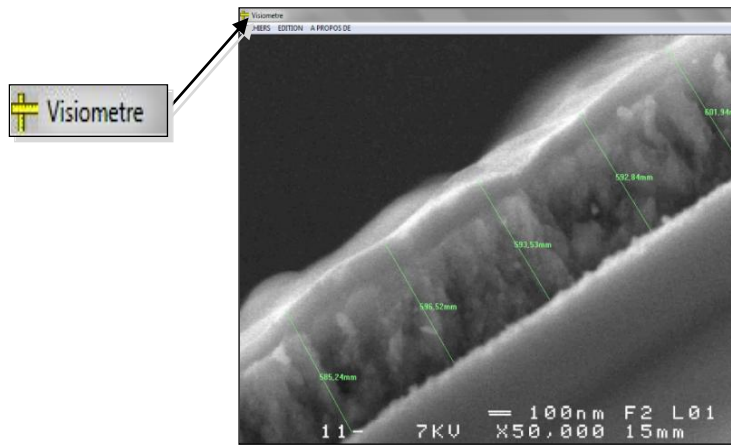
Les électrons secondaires résultent de l'ionisation des atomes de la cible (échantillon). Ces électrons sont caractérisés par une énergie très faible ( $E < 50 \text{ KeV}$ ) et seuls les électrons émis au voisinage de la surface sont détectés. Les dimensions de la zone à analyser sont du même ordre que celles du faisceau incident.



**Figure III-6: Différentes particules qui résultent de l'impact d'un faisceau électrique sur une surface solide [21].**

La synchronisation entre le balayage de la surface par le faisceau des électrons incidents et la détection des électrons secondaires permet de transmettre l'image de l'échantillon point par point et ligne par ligne. Cette image devient complète après une période de balayage entière.

Pour notre étude, les images MEB ont été obtenues sur un appareil JEOL model JSM 6301F Scanning microscopy. Dans ce travail on utilise le microscope électronique à balayage pour deux raisons, la première pour voir la morphologie de la couche mince (la rugosité) et d'autre part la microscopie électronique à balayage c'est un moyen qui permet la mesure de l'épaisseur à partir une coupe transversale et à l'aide un logiciel qui nommé la visiomètre (voir la figure III-7).



**Figure III-7 : Exemple pour mesurer l'épaisseur d'une couche mince par MEB à l'aide de logiciel visiomètre.**

Cependant, dans la deuxième partie du travail expérimental, nous avons utilisé une autre méthode pour calculer les épaisseurs de nos couches minces, c'est la méthode gravimétrique [22] :

$$d = \frac{m}{\rho \times A} \quad (\text{III-13})$$

Où :  $m$  est la masse de la couche déposée (g),  $A$  est la surface de l'échantillon ( $\text{cm}^2$ ), et  $\rho$  est la densité de la couche ( $\text{g/cm}^3$ ).

### III-3-2-2 La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) :

La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB permet la détermination de la composition chimique de la surface examinée. Elle consiste à analyser les rayons X générés par un échantillon placé sous le faisceau d'électrons du microscope

électronique à balayage (MEB). Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les rayons X et la matière de l'échantillon est retranscrit sous forme d'un spectre, où apparaissent des pics d'intensités variables, caractéristiques des éléments métalliques ou minéraux en présence.

### III-3-3 Caractérisation optique :

#### III-3-3-1 Mesure de la transmittance :

La transmission des couches minces de ZnO furent déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible-IR Varian-Cary à double faisceau sur la gamme de longueur d'onde 300 à 800nm. En exploitant ces spectres, il est possible d'estimer l'épaisseur du film (à partir des franges d'interférences), la limite d'absorption et de déterminer sa bande interdite [23]. Sur la figure III-8, nous avons rapporté une allure typique d'un spectre de transmittance d'un film de ZnO :

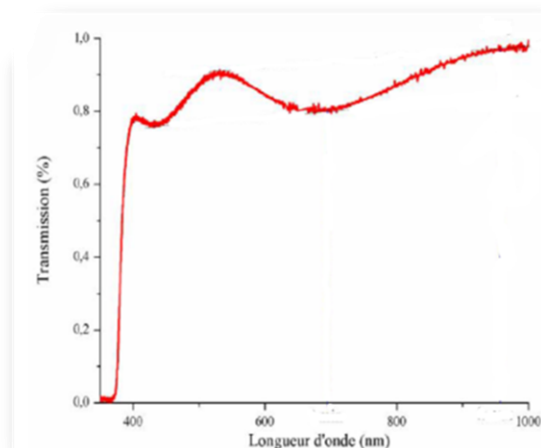
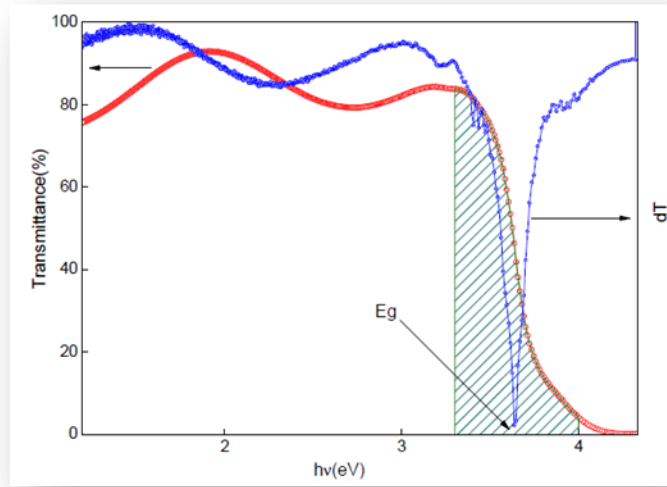


Figure III-8: Le spectre de transmission d'une couche mince de ZnO [24].

#### III-3-3-1-1 Mesure du gap optique :

Le calcul du gap est indispensable dans toute étude portant sur des matériaux semi-conducteurs sous forme de couches minces. En effet, l'énergie du gap est caractéristique du matériau étudié et ne dépend pas des conditions d'élaboration d'une manière notable. Au cours de ce travail, nous avons déterminé les énergies du gap optique de nos couches par la méthode de la première dérivée des spectres de transmittance [25].



**Figure III-9 : Calcul du gap optique par la méthode de dérivée [25].**

Le tracé de la première dérivée des courbes de transmittance nous permet de remonter à la valeur du gap optique des couches. En effet, la première dérivée des courbes de transmittance en fonction de l'énergie montre un pic (un minimum) dans la zone du saut de transmittance qui correspond au gap optique.

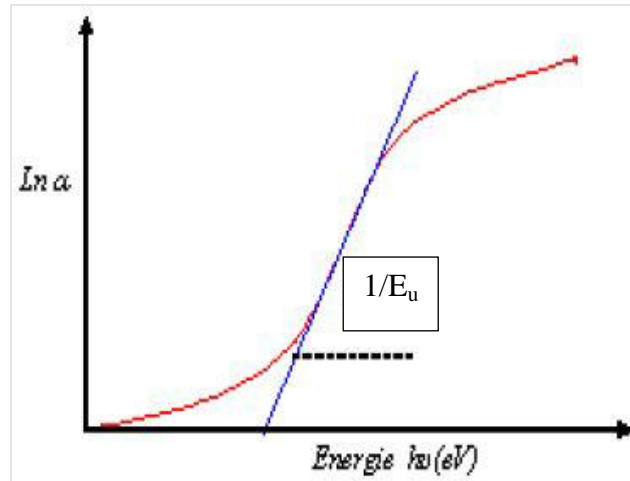
### III-3-3-1-2 Mesure de l'énergie d'Urbach :

Spray ultrasonique est un procédé de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par condensation. Dans cette situation les atomes arrivant sur le substrat peuvent se coller au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes dans le réseau du film ne sont pas habituellement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur de la liaison Zn-O, cet écart est connu sous le nom de désordre. Il est possible de déduire le désordre à partir de la variation des coefficients d'absorption. Au fait le coefficient d'absorption est lié au désordre par la loi :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (\text{III-14})$$

$E_u$  est la largeur de queue de bande (ou queue d'Urbach) ; qui caractérise le désordre. En traçant  $\ln\alpha$  en fonction de  $h\nu$  ainsi illustré sur la figure III-10, on peut accéder à la détermination de la valeur d' $E_u$  :

$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u} \quad (\text{III-15})$$



**Figure III-10: Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$  [26].**

### III-2-3-1-3 Indice de réfraction :

De nombreuses études [27-30] suggèrent qu'il existe une corrélation directe entre l'indice de réfraction et la bande d'énergie. Nous avons essayé de mentionner les modèles les plus connus ci-dessous :

**Le premier modèle** est une simple relation proposée par Moss [31] comme suit :

$$n^4 E_g = K \quad (\text{III-16})$$

Avec :  $K = 95 \text{ eV}$

**Le deuxième modèle** consiste à une relation linéaire proposée par Ravindra et al. [32] régissant la variation de l'indice de réfraction avec le gap d'énergie dans les semi-conducteurs, et exprimée comme suit:

$$n = 4.08 - 0.62 E_g \quad (\text{III-17})$$

**Le troisième modèle** tient en compte l'indice de réfraction ( $n$ ) calculé à l'aide du modèle de Hervé – Vandamme. Dans un semi-conducteur de type n,  $n$  est décroissant lorsque l'énergie de la bande interdite, est augmentée. La relation Hervé – Vandamme [33] est:

$$n = 1 + \left( \frac{A}{E_g + B} \right) \quad (\text{III-18})$$

Où :  $A$  et  $B$  sont des constantes telles que  $A \sim 13,6 \text{ eV}$  et  $B \sim 3,4 \text{ eV}$  et  $E_g$  sont des données expérimentales.

### III-3-4 Caractérisation électrique

#### III-3-4-1 Mesure de la résistivité électrique :

La méthode quatre pointes sert à déduire la conductivité électrique à partir des mesures de la résistance surfacique. C'est une technique simple, rapide et relativement fiable à condition de connaître précisément les épaisseurs des revêtements dont on désire mesurer la résistivité et que le substrat soit isolant [25].

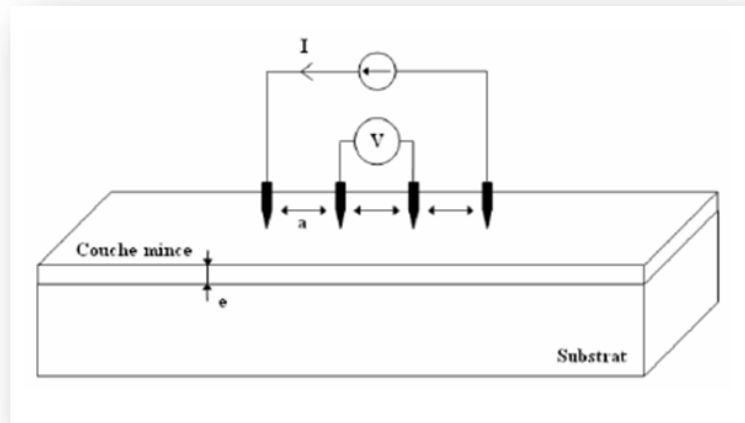


Figure III-11 : Schéma d'un dispositif quatre pointes [34].

La sonde de mesure est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés (figure III-11). Une source fournit un courant  $I$  circulant par les bornes extérieures, la tension  $U$  est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon.

Lorsque la distance «  $a$  » entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, (i.e.  $e \ll a$ ), les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne :

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad (\text{III-19})$$

$\rho$ : la résistivité de la couche et  $d$  leur épaisseur.



Le rapport caractérisant la couche se note  $R_s$  et s'exprime en ( $\Omega$ ). A un coefficient  $K$  prêt,  $R_s$  est le rapport entre la tension  $U$  et le courant  $I$ . En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient  $K$  vaut  $(\ln 2/\pi)$ .

$$\rho = \left( \frac{\pi}{\ln 2} \frac{I}{U} \right) \quad (\text{III-20})$$

$$\rho = R_s \times d \times 4.54 \quad (\text{III-21})$$

En général, la conductivité électrique dépend, en outre, de la température, de la radiation électromagnétique, du champ magnétique et de toute forme d'irradiation et des impérities. Ce sont ces variations de la conductivité électrique, sous l'effet d'influences variées, qui font des semiconducteurs des matériaux importants pour l'électronique et ses applications.

La figure ci- dessous représente l'intervalle de la variation de la conductivité électrique de quelque corps solide.

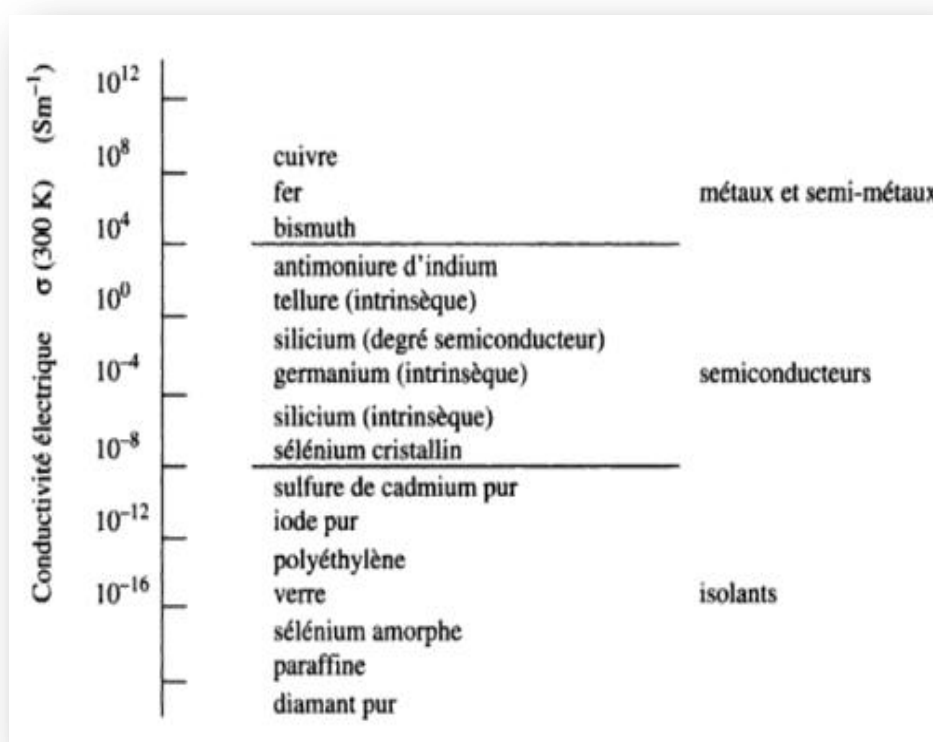


Figure III-12 : Conductivité électrique à température ambiante de quelques corps solides [35].

### III-4 Condition d'optimisation des couches minces :

Dans les oxydes transparents conducteurs, il existe un compromis entre les propriétés optiques et les propriétés électriques. G. Haacke a suggéré en 1976 [36], un facteur de mérite qui est une corrélation entre les propriétés optiques et électriques des TCO. Il a défini ce facteur comme étant le rapport entre la transmission moyenne  $T$  dans le domaine du visible (400 à 800 nm) et la résistance carrée du film TCO :

Où :

$$FOM = \frac{T_{moy}}{R_s} \quad (III-22)$$

Et;

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (III-23)$$

Avec  $d$  : l'épaisseur du film mince et  $\rho$  la résistivité électrique.

### III-5 Conclusion

L'élaboration de nos échantillons de ZnO pure, dopés a été faite par les méthodes spray ultrasonique et déposés sur substrats de verre. Afin d'obtenir un maximum d'information et de bien cerner les propriétés physiques des échantillons et leurs domaines d'applications, plusieurs techniques de caractérisations ont été utilisées.

Pour caractérisation structurale et morphologique, nous avons utilisé la DRX et le MEB respectivement. Alors que la caractérisation optique a été faite par UV-Visible. Des mesures de courant-tension (quatre pointes) ont été réalisées afin d'obtenir des renseignements sur les propriétés électriques de nos couches minces.

### Références bibliographiques du chapitre III :

- [1] M. Othmane, “*Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique*”, Mémoire de Magister, Université de Biskra, (2010).
- [2] F. Bouaichi, “*Dopage et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc déposées par spray pyrolyse Ultrasonique*”, Mémoire de Magister, Université de Biskra, (2010).
- [3] A. Derbali, “*L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc (ZnO)*”, Mémoire de Magister, Université de Biskra, (2011).
- [4] H. Belkacemi, “*Dépôt et Caractérisations des Couches minces de ZnO Avec Différentes Sources de Zinc*”, Mémoire de Magister, Université de Biskra, (2012).
- [5] A. Djadai, “*L'effet de l'amplitude d'onde ultrasonique sur les propriétés optiques et électriques des couches minces de ZnO déposées par spray ultrasonique*”, Mémoire de Magister, Université de Biskra, (2012).
- [6] C.E. Benouis, M. Ben haliliba, F. Yakuphanoglu, A. TiburcioSilver, M.S. Aida, A.Sanchez Juarez, “*Physical properties of ultrasonic sprayed nanosized indium doped SnO<sub>2</sub> films*”, Synthetic Metals 161 (2011) pp. 1509-1516.
- [7] L. Yang, “*Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu*”, thèse de doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale, (2012).
- [8] O. Lupan, T. Pauporté, L. Chow, B. Viana, F. Pellé, L.K. Ono, B. RoldanCuenya, H. Heinrich, “*Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium*”, Applied Surface Science 256 (2010) pp. 1895-1907.
- [9] M.S. Kim, K.G. Yim, S. Kim, G. Nam, D.-Y. Lee, J.S. Kim, J.-Y. Leem, “*Thickness dependence of properties of ZnO thin films on porous silicon grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy*”, Journal of Korean Phys. Soc. 59(3), (2011) pp. 2354–2361.
- [10] S. J. Chen, Y. C. Liu, J. G. Ma, D. X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y. M. Lu, J. Y. Zhang, D. Z. Shen and X. W. Fan, “*High-quality ZnO thin films prepared by two-step thermal oxidation of the metallic Zn*”, journal of crystal growth, 240 (2002) pp.467-472.
- [11] H. Nanto, T. Minami and S. Takata, “*Photoluminescence in sputtered ZnO thin films*”, Physica Status Solidi (a), 65(2) (1981) pp. K131–K134.
- [12] S. Bandyopadhyay, G.K. Paul, R. Roy, S.K. Sen and S. Sen, “*Study of structural and electrical properties of grain-boundary modified ZnO films prepared by sol-gel*

- technique*”, Materials Chemistry and Physics, 74 (2002) pp. 83–91.
- [13] B.L. Zhu, X.H. Sun, X.Z. Zhao, F.H. Su, G.H. Li; X.G. Wu, J. Wu, R. Wu, J. Liu, “*The effects of substrate temperature on the structure and properties of ZnO films prepared by pulsed laser deposition*”, Vacuum 82 (2008) pp. 495-500.
- [14] A. Debelles, “*Contraintes, microstructure et sollicitation sous irradiation aux ions de films minces élaborés par pulvérisation ionique: modélisation et application à l’étude des effets interfaciaux dans des multicouches métalliques*”, Thèse de l’Université de Poitiers, (2005) pp.14-24.
- [15] J.-H. Jou, M.-Y. Han and D.-J. Cheng, “*Substrate dependent internal stress in sputtered zinc oxide thin films*”, Journal of Applied Physics, 71 (1992) pp. 4333-4336.
- [16] V. Gupta and A. Mansingh, “*Influence of post deposition annealing on the structural and optical properties of sputtered zinc oxide films*”, Journal of Applied Physics, 80 (2) (1996) pp. 1063-1073.
- [17] M. Chen, Z.L. Pei, C. Sun, L.S. Wen and X. Wang, “*Surface characterization of transparent conductive oxide Al-doped ZnO films*”, Journal of Crystal Growth 220 (3) (2000) pp. 254-262.
- [18] E.S. Tüzemen, S. Eker, H. Kavak and R. Esen, “*Dependence of film thickness on the structural and optical properties of ZnO thin films*”, Applied Surface Science, 255 (2009) pp. 6195-6200.
- [19] S.-Y. Chu, W. Walter and J.-T. Liaw, “*Influence of post deposition annealing on the properties of ZnO films prepared by RF magnetron sputtering*”, Journal of the European Ceramic Society 23 (2003) pp. 1593-1598.
- [20] M. Ali Yıldırım and Aytunç Ates, “*Influence of films thickness and structure on the photo-response of ZnO films*”, Optics Communications 283 (2010) pp. 1370-1377.
- [21] D. Ihiwakrim, “*Étude par les techniques avancées de microscopie électronique en transmission de matériaux fragiles*”, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, (2019).
- [22] N. Kouidri, S. R.Saâd and A. Allag, “*Substrate temperature-dependent properties of sprayed cobalt oxide thin films*”, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 30, (2019) pp.1153–1160.
- [23] M. Maâche, “*Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse*”, Mémoire de Magister, Université de Biskra, (2005).

- [24] F. Z. Bedia, “*Caractérisations et optimisations des dépôts des couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) en vue d'applications dans les énergies renouvelables*”, Thèse de Doctorat, Université De Tlemcen, (2015).
- [25] Y. Bouznit and A. Henni, “*Characterization of Sb doped SnO<sub>2</sub> films prepared by spray technique and their application to photocurrent generation*”, Materials Chemistry and Physics, 233 (2019) pp. 242-248.
- [26] F. Ynineb, “*Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)*”, mémoire de Magister, Université de Mentouri Constantine, (2010).
- [27] V. P. Gupta, N. M. Ravindra, Phys. Stat. Sol. B 100 (1980) 715.
- [28] Y. Al-Douri, “*Electronic and optical properties of ZnxCd1-xSe*”, Materials Chemistry and Physics, 82 (2003) pp. 49-54
- [29] Y. Al-Douri, Y. P. Feng and A. C. H. Huan, “*Optical investigations using ultra-soft pseudopotential calculations of Si<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub> alloy*”, Solid State Communications 148 (2008) pp. 521-524.
- [30] P. Herve, L. K. J. Vandamme, “*General relation between refractive index and energy gap in semiconductors*”, Infrared Physics & Technology, 35(4), (1994) pp. 609-615.
- [31] T. S. Moss, “*A Relationship between the Refractive Index and the Infra-Red Threshold of Sensitivity for Photoconductors*”, Proceedings of the Physical Society. Section B, 63(3), (1950) pp. 167-176.
- [32] N. M. Ravindra, S. Auluck and V. K. Srivastava, “*On the Penm Gap in Semiconductors*” Physica Statu Solidi (b) 93 (1979) pp. K155-K160.
- [33] P. J. L. Herve, L. K. J. Vandamme, “*Empirical temperature dependence of the refractive index of semiconductors*”, Journal of Applied Physics, 77(10), (1995) pp. 5476-5477.
- [34] H. Mezenner et B. Nouicer, “*Synthèse et caractérisation des couches minces SnO<sub>2</sub> dopées Sb pour des Applications opto-électriques*”, Mémoire de Master, Université Mohammed Seddik Benyahia – Jijel, (2019).
- [35] F. Lévy, “*Physique et technologie des semiconducteurs*”, Traité des matériaux, Vol. 18, (1995) pp. 2.
- [36] G. Haacke, “*New figure of merit for transparent conductors*”. Journal of Applied Physics, 47(9), (1976) pp. 4086-4089.

## **Chapitre IV : Effet de précurseur de Zinc sur les propriétés des couches minces (Résultats et discussions)**

---

<b>IV-1 Introduction.....</b>	<b>56</b>
<b>IV-2Caractérisations morphologiques.....</b>	<b>57</b>
<b>IV-3 Caractérisations structurale.....</b>	<b>59</b>
IV-3-1 Texture coefficient.....	62
IV-3-2 Paramètres de maille a et c.....	63
IV-3-3 les contraintes bi-axiales.....	64
IV-3-4 Taille des grains.....	65
IV-3-5 Dislocations.....	66
<b>IV-4 Caractérisations optiques.....</b>	<b>67</b>
IV-4-1 Caractérisation par la spectroscopie UV-Vis.....	67
IV-4-1-1 Energie du gap.....	69
IV-4-1-2 Energie d'Urbach.....	71
IV-4-1-3 Indice de réfraction.....	72
<b>IV-5 Conclusion.....</b>	<b>74</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre IV.....</b>	<b>75</b>

---

## IV-1 Introduction:

Après avoir fait le point sur les propriétés photoniques et électroniques exceptionnelles de ZnO ainsi que ses intéressantes caractéristiques physiques et rappelé les techniques expérimentales impliquées dans le dépôt de ses couches minces, nous présentons dans cette partie une étude expérimentale analytique. Les résultats de notre travail concernant l'élaboration et la caractérisation de couches minces de l'Oxyde de Zinc déposées par la technique de spray ultrasonique sont exposés dans ce chapitre. De multiples paramètres utilisés tels que le type de solution et la molarité ont été variés afin d'optimiser la qualité des couches élaborées. L'influence de chaque paramètre de dépôt sur les propriétés morphologiques, structurales et optiques a été étudiée.

Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques faisant appel à la diffraction des rayons X, ainsi qu'au MEB et la spectroscopie UV vis, pour étudier les autres propriétés physiques (optiques). Les différentes méthodes de caractérisation employées ont été développées dans le chapitre III.

Afin d'obtenir les caractéristiques souhaitées des films ZnO élaborés, il est indispensable de maîtriser et optimiser les paramètres de dépôt. De nombreux résultats ont été publiés concernant les effets des conditions du dépôt sur les propriétés des couches minces [1,2]. Néanmoins, l'effet des précurseurs a été peu étudié [3]. La plupart du temps, l'Acétate de Zinc a été utilisé comme précurseur préféré ; peu des travaux se sont concentrés sur l'utilisation du Chlorure de Zinc et beaucoup moins sur l'utilisation du Nitrate de Zinc [4].

En Effet, Nous nous focalisons sur l'effet de deux paramètres ; le précurseur (source de base de Zinc) et la molarité pour chaque précurseur. Ainsi, pour étudier l'influence du précurseur à base de Zinc sur les propriétés microstructurales et optiques des couches minces, nous avons déposé trois séries :

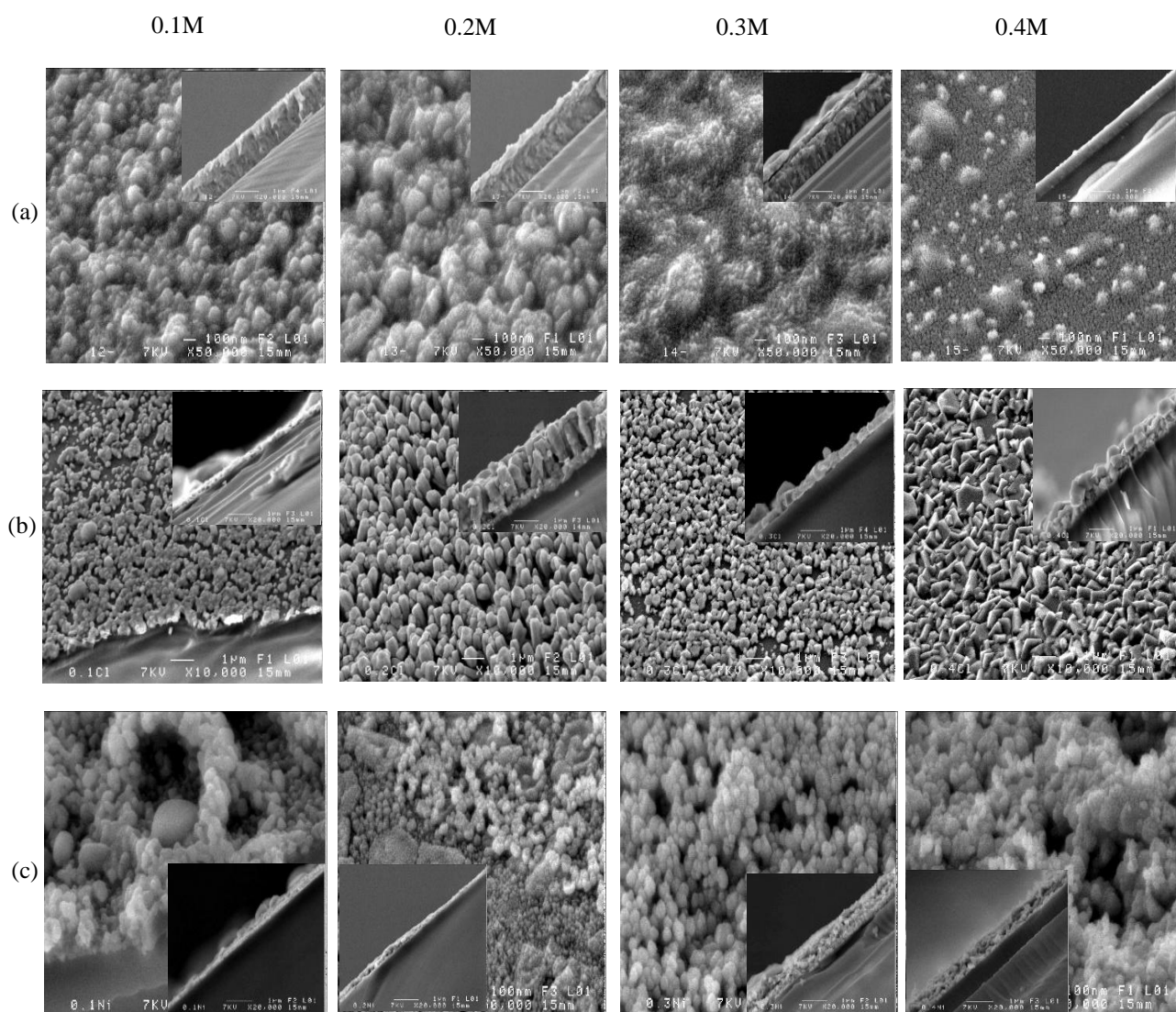
- i) 1<sup>ère</sup> série source de base de Zinc est l'Acétate de Zinc avec molarité suivantes 0.1, 0.2, 0.3 et 0.4mol/l.
- ii) 2<sup>ème</sup> série Chlorure de Zinc comme source de Zinc avec les mêmes molarités.
- iii) 3<sup>ème</sup> série source de Zinc est le Nitrate de Zinc avec différentes molarité 0.1, 0.2, 0.3, 0.4mol/l.



## IV-2 Caractérisations morphologiques :

La morphologie des films déposés à partir de l'Acétate de Zinc, Chlorure de Zinc, et le Nitrate de Zinc avec différentes molarité 0.1, 0.2, 0.3 et 0.4 mol/l déposés à une température de 400 °C est représentée sur les images rassemblées dans la figure IV-1. Nous pouvons nettement constater que la structure des films dépend énormément de la solution de départ.

D'après la littérature [5] il y a beaucoup de facteurs qui affectent d'une façon remarquable la formation des films minces comme la densité de solution, la viscosité et la tension superficielle de la solution de départ (Equation II-4).



**Figure IV-1 : Les images du MEB des films déposés avec différentes molarités à partir de : (a) Acétate de Zinc, (b) Chlorure de Zinc et (c) Nitrate de Zinc.**



Khammar et al. [5] ont montrés que, lorsque la concentration de solution augmente, la viscosité et la tension de surface augmentent aussi et atteignent une surface lisse. En revanche, pour les petites concentrations, les deux facteurs précédents diminuent et atteignent une surface rugueuse.

D'après Lang [6], le diamètre des gouttelettes de la solution pulvérisées est lié aux facteurs mentionnés ci-dessus.

$$D_d = 0.34 \left( \frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (\text{IV-1})$$

Où :

$\gamma$  : la tension de surface de la solution.

$\rho$  : la densité de la solution.

$f$  : fréquence de la pulvérisateur.

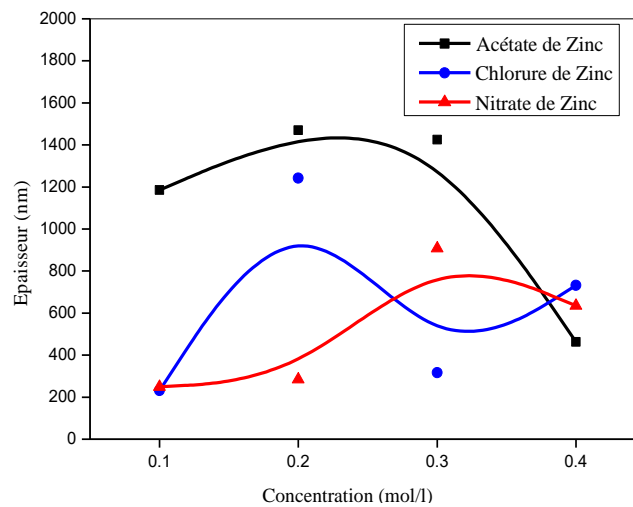
Nous pouvons dire d'après autres études [7] que le précurseur de Chlorure de Zinc possède une tension superficielle et une viscosité plus grandes, ce qui empêche la dispersion des gouttelettes sur la surface du substrat. Par conséquent, cela favorise, après décomposition de la solution, la croissance verticale (le long de l'axe c) (voir ci-dessous les spectres DRX). Lorsqu'on utilise un précurseur caractérisé par une solution à faible tension superficielle et à faible viscosité, tels que l'Acétate de Zinc ou le nitrate, la gouttelette est aplatie après l'impact sur le substrat, ce qui réduit la croissance le long de l'axe c et conduit à une taille de cristallite inférieure [5].

L'énergie de dissociation joue aussi un rôle très important dans la formation des films minces. Le tableau suivant donne les valeurs de l'enthalpie de formation de chaque source de Zinc [8].

Tableau IV-1 : L'enthalpie de formation des différentes sources de Zinc [8].

Source de départ	Acétate de Zinc	Nitrate de Zinc	Chlorure de Zinc
<b><math>\Delta H</math> (enthalpie de formation) (Kcal/mol)</b>	0.1	10	30

En effet, la source qui a la plus faible énergie de formation à la plus grande vitesse de croissance [9]. D'après la figure IV-2, nous constatons que pour les concentrations de 0.1 mol/l, la vitesse de croissance de film de ZnO élaboré par Acétate de Zinc est élevée, environ 130 nm/min puis le film ZnO élaboré par Nitrate de Zinc 20 nm/min et faible pour le film élaboré par Chlorure de Zinc.



**Figure IV-2 : Evolution de l'épaisseur des films en fonction de la molarité pour les trois types de précurseurs.**

Le film déposé avec une solution d'Acétate de Zinc présente une structure dense avec une morphologie de surface moins rugueuse comme le montre la figure IV-1-a.

Le film déposé avec une solution de Chlorure de Zinc est formé avec des colonnes hexagonales perpendiculaires à la surface du substrat ainsi illustré par la figure. IV-1-b.

Pour le cas de Nitrate de Zinc comme précurseur, les grains présentent la forme des sphères, lors de l'augmentation de la molarité, nous observons une répartition plus aléatoire des grains à la surface qui conduit à une rugosité plus élevée, et nous remarquons également que la particule s'agglomère pour former une structure poreuse.

### IV-3 Caractérisations structurale :

Les caractéristiques structurales ont été étudiées sur les couches déposées à 400 °C pour les trois précurseurs de Zinc avec différentes concentrations. La comparaison des spectres de DRX avec les fiches JCPDS permet d'identifier les couches minces obtenues.

La Figure IV-3 montre que tous les diffractogrammes présentent un pic principal situé autour de  $34,5^\circ$  et  $34,6^\circ$ , alors toutes les couches réalisées montrent une valeur de  $2\theta$  supérieure à celle obtenue pour le ZnO en poudre ( $34,42^\circ$ ). Ce pic met en évidence une orientation privilégiée de la croissance de la structure hexagonal wurtzite selon l'axe cristallographique  $c$  (002), c'est-à-dire une croissance qui est perpendiculaire au substrat. Nous savons bien que la structure en ZnO a tendance à croître selon l'orientation (002) en raison de la faible énergie de surface du plan considéré (002) [10]. Nous repérons aussi que les autres pics correspondent aux autres plans (100), (101), (110), (102), (103) et (112) sont diffractés dans la structure hexagonale.

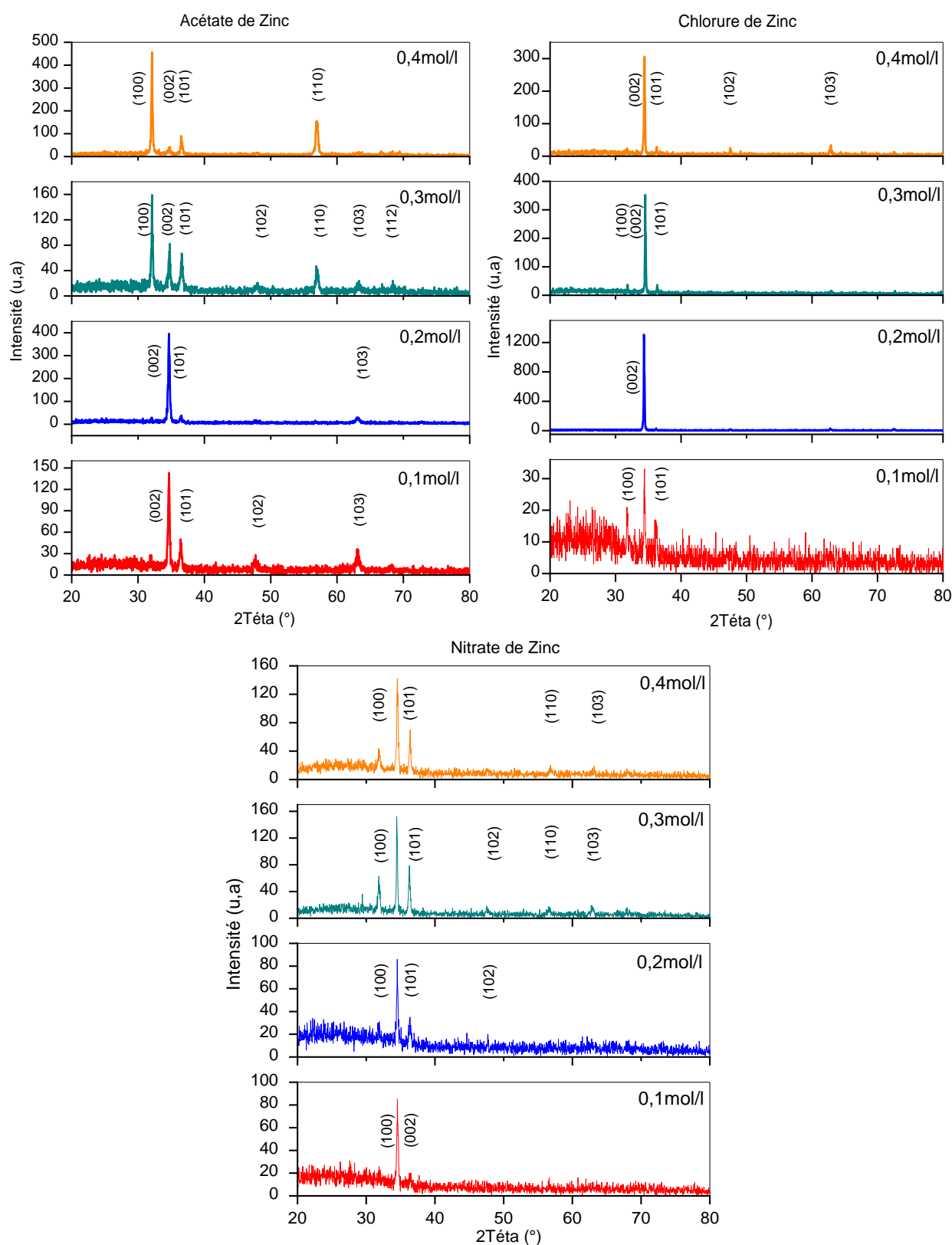


Figure IV-3 : Spectres de diffraction des rayons X des films préparés à 400°C avec différentes molarités et différents précurseurs de Zinc.

Il y a une exception pour les couches de ZnO préparées à partir de solution de l'Acétate de Zinc, où, nous avons vu que l'orientation privilégiée de la croissance est selon l'axe (100) pour la molarité supérieure à 0.2mol/l. Jayakrishnan et al. [11] ont montré que la raison pour laquelle le changement de l'orientation préférentiel a eu lieu pourrait être expliquée par la teneur en oxygène dans le film. Lee et al. [12] ont montré aussi que la variation de l'orientation pourrait s'expliquer par une réduction de l'épaisseur, car la probabilité de réarrangement des atomes pour produire le plan (100) est faible à haute épaisseur.

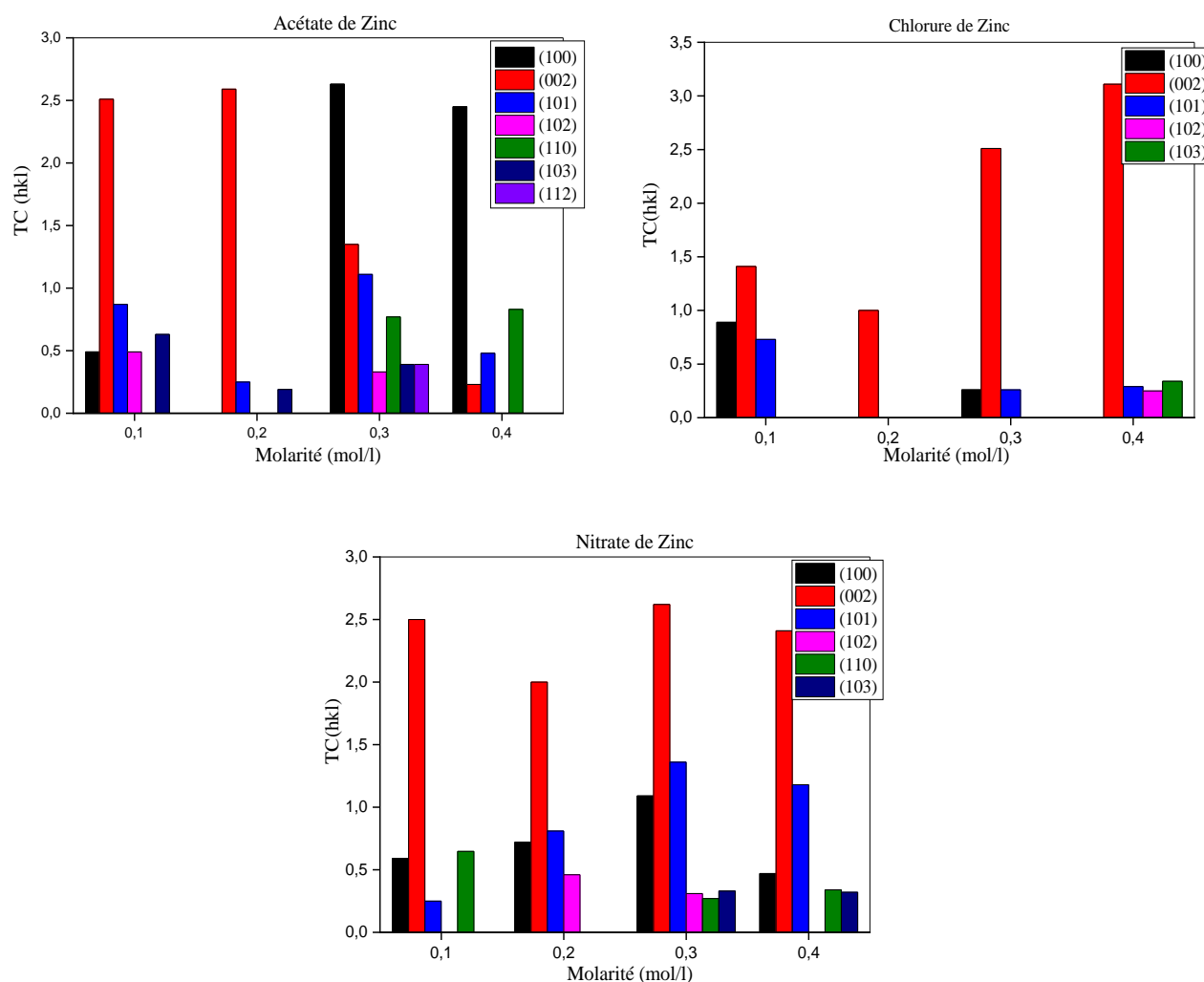
36-1451		Wavelength= 1.5405981			
ZnO		2 $\theta$	Int	h	k l
Zinc Oxide		31.770	57	1	0 0
		34.422	44	0	0 2
		36.253	100	1	0 1
Zincite, syn		47.539	23	1	0 2
		56.603	32	1	1 0
Rad.: CuK $\alpha$ $\lambda$ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.		62.864	29	1	0 3
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/lor.: 1/lor.: 1		66.380	4	2	0 0
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)		67.963	23	1	1 2
		69.100	11	2	0 1
		72.562	2	0	0 4
		76.955	4	2	0 2
Sys.: Hexagonal S.G.: P6 <sub>3</sub> mc (186)		81.370	1	1	0 4
a: 3.24982(9) b: c: 5.20661(15) A: C: 1.6021		89.607	7	2	0 3
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 2 mp:		92.784	3	2	1 0
Ref: Ibid.		95.304	6	2	1 1
		98.613	4	1	1 4
		102.946	2	2	1 2
		104.134	5	1	0 5
Dx: 5.675 Dm: SS/FOM: F <sub>27</sub> = 131(.0071, 29)		107.430	1	2	0 4
		110.392	3	3	0 0
$\omega$ : $\eta$ : 2.013 $\epsilon$ : 2.029 Sign: + 2V:		116.279	8	2	1 3
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 504		121.572	4	3	0 2
		125.188	1	0	0 6
		133.932	3	2	0 5
		136.520	1	1	0 6
Color: Colorless		138.513	2	2	1 4
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). $\sigma(I_{obs}) = \pm 0.01$ . A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white, PSC: hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.		142.918	3	2	2 0

Figure IV-4: Fiche JCPDS numéro 36-1451 de ZnO.

Nous pouvons voir d'après cette dernière spectre que la couche mince de ZnO déposée à partir de Chlorure de Zinc et pour la molarité de 0.2 mol/l est bien cristallisée selon l'orientation (002). Cela est tellement évident que la structure cristalline semble être une forme hexagonale. Nous constatons aussi depuis les spectres présentés dans la figure IV-3 que l'intensité correspondante au plan (002) croît avec l'augmentation de l'épaisseur du film. La largeur à mi-hauteur décroît avec l'augmentation de la molarité et passe de la valeur 0.22 à la valeur 0.13 dans l'intervalle de la molarité de 0.1 à 0.2 mol/l. Cela signifie que l'épaisseur et la taille des grains augmente avec l'augmentation de la molarité.

### IV-3-1 Coefficient de texture :

Sachant que TC (hkl) est le coefficient de texture du plan (hkl) et pour les déterminer nous avons utilisé la relation III-2 (voir chapitre III). Les intensités des pics sont été mesurées à partir des données de spectre DRX de nos échantillons. La figure ci-dessous résume les valeurs de TC (hkl) calculé en fonction de molarité pour tous les spectres.



**Figure IV-5 : Les coefficients de texture pour les couches minces de ZnO déposées avec différentes sources de Zinc.**

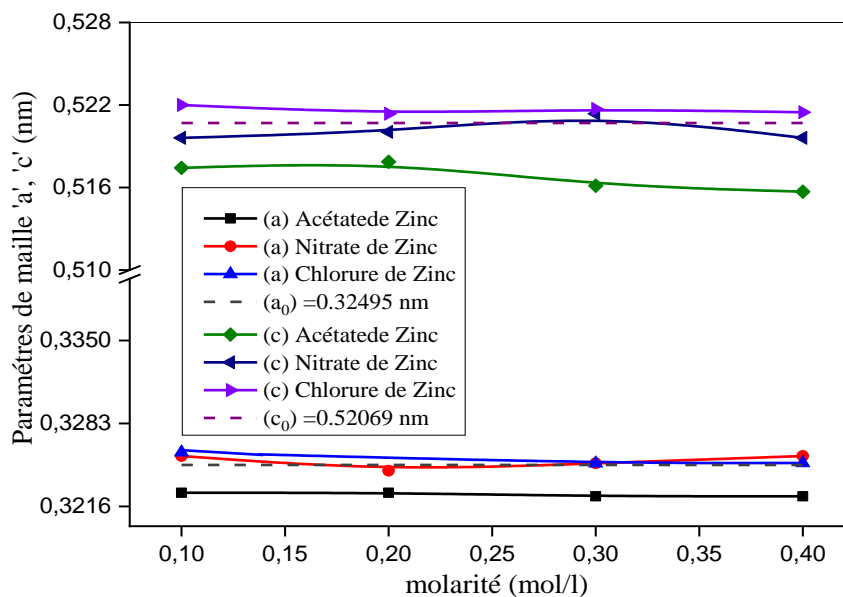
Une valeur de TC (hkl)  $\leq 1$  correspond à un film mince avec des cristallites orientées aléatoirement, tandis que pour les valeurs supérieures, ça indique une abondance de cristallites orientées le long de la direction (hkl). Par conséquent, les coefficients de texture des films de ZnO obtenus à partir du Nitrate de Zinc, d'Acétate de Zinc et de Chlorure de Zinc indiquent clairement la croissance préférentielle sur le plan (002) le long de l'axe c

perpendiculaire au substrat. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Ait Ahmed [13] et Baka et al. [14], sauf dans le cas de l'Acétate de Zinc où l'orientation privilégiée correspond au plan (100) pour les molarités 0.3 et 0.4 mol/l.

Les paramètres structuraux calculés à partir des analyses DRX sont présentés dans les figures (IV-6) à (IV-9).

### IV-3-2 Paramètres de maille a et c:

Les paramètres de maille désignent la dimension d'une maille élémentaire. Dans le cas d'une structure hexagonale telle que le ZnO, nous s'intéressons à deux paramètres, celui de la distance entre deux atomes de Zinc adjacents dans un plan horizontal «a» et celle de la plus grande distance entre deux atomes de Zinc dans deux plans adjacents «c».



**Figure IV-6 : Variation des paramètres de maille a et c en fonction de la molarité pour différents précurseurs de Zinc.**

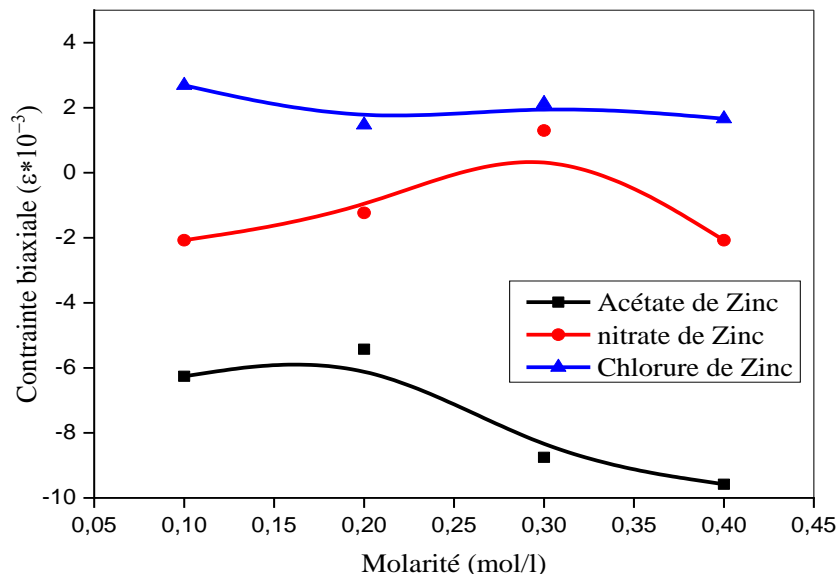
D'après la figure (IV-6), nous avons distingué que les paramètres de maille (a) et (c) sont liés au type de précurseur de Zinc. Pour l'Acétate de Zinc et Nitrate de Zinc les valeurs relevées de « c » sont inférieures à la valeur de « c<sub>0</sub> » pour une couche sans contrainte, nous montrons également que les couches ont subi une contrainte de compression selon l'axe c, au fur et à mesure de l'augmentation de la molarité. Cette contrainte de compression se produit généralement s'il y a des défauts et des distorsions dans le réseau [15]. Cependant, pour les

Chlorure de Zinc, les couches déposées ont subi une contrainte de traction selon l'axe perpendiculaire au substrat (voir la figure IV-6).

#### IV-3-3 Les contraintes bi-axiales:

Le décalage angulaire (la variation du paramètre  $c$ ) des pics de diffraction observé durant l'enregistrement des spectres de la DRX indique la présence de contraintes dans les couches déposées. D'une manière générale, nous pouvons identifier deux catégories des contraintes internes :

- Les contraintes extrinsèques dues à la différence entre les coefficients de dilatation thermique des couches minces et du substrat (contraintes thermiques).
- Les contraintes intrinsèques spécifiques au matériau. Ainsi, les contraintes totales sont la superposition des contraintes extrinsèques et intrinsèques.



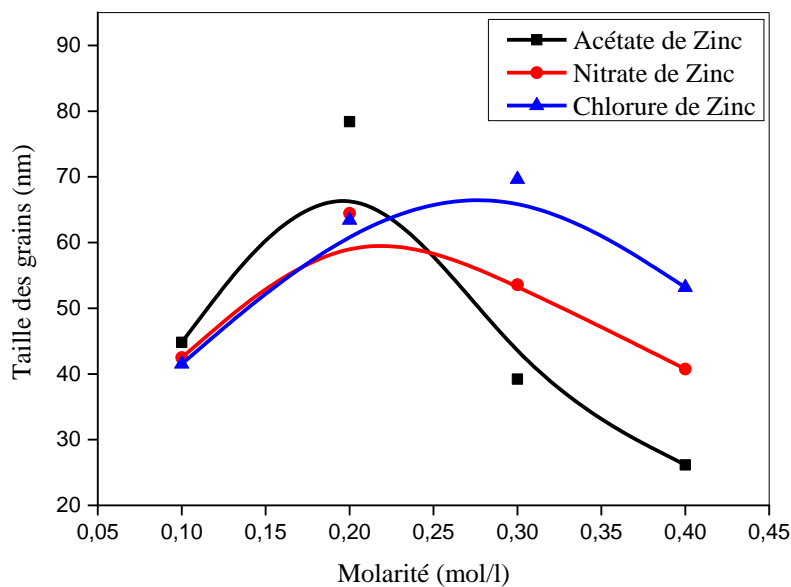
**Figure IV-7: L'évolution de la contrainte bi-axiale en fonction de la molarité pour les trois types de précurseur de Zinc.**

Sur la figure (IV-7) nous avons rapporté l'évolution de la contrainte bi-axiale (les contraintes bi-axiales ( $\epsilon$ ) et les contraintes résiduelles ( $\sigma$ ) ont des directions opposées dans le plan de l'interface de la couche et du substrat) en fonction de la molarité pour les trois précurseurs de Zinc. Nous pouvons alors remarquer que les valeurs de la contrainte bi-axiale  $\epsilon$  des films déposés à partir de l'Acétate de Zinc et du Nitrate de Zinc présentent un signe

négatif (donc  $\sigma$  positif), indiquant que les matériaux sont sous des contraintes de compression suivant l'orientation de la croissance de couche (axe  $c$ ). En revanche, les couches minces déposées à partir de Chlorure de Zinc ont subi une contrainte extensive ( $\varepsilon$  positif).

#### IV-3-4 Taille des grains :

La taille des grains a été déterminé à l'aide de la largeur à mi-hauteur tirée des spectres de la DRX et par l'utilisation de formule de Debye – Scherrer. La figure IV-8 illustre la dépendance des tailles des grains à la molarité. Nous notons que la courbe d'épaisseur (Figure IV-2) et la courbe de la taille des particules suivent presque la même allure.



**Figure IV-8 : Variation de la taille des grains  $D$  des couches minces déposées à 400°C en fonction de la molarité pour différents précurseurs de Zinc.**

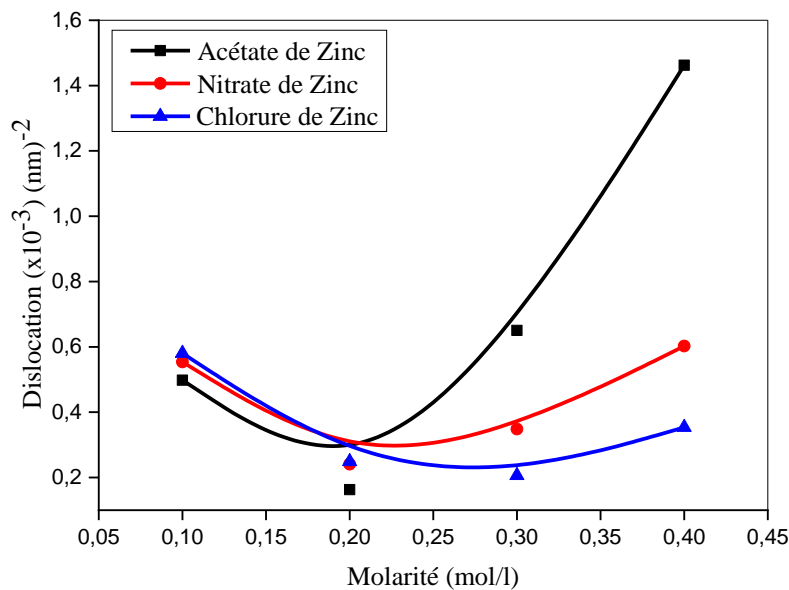
En général, la taille des grains augmente avec l'augmentation de l'épaisseur des couches minces [16]. Nous constatons que la taille moyenne des cristallites  $D$  augmente avec l'augmentation de la concentration de 0.1 à 0.2 mol/l et puis se diminue pour les autres concentrations, à l'exception pour la concentration 0.3mol/l dans le cas de Chlorure de Zinc, nous notons que l'augmentation de la taille des grains, bien que l'épaisseur soit petit, ce qui peut s'expliquer par les contraintes, plus les contrainte de croissance initiale est élevées, plus la taille des grains finale peut être élevée. On remarque aussi que la taille des grains diminue d'un précurseur à l'autre, cette diminution est interprétée par l'énergie de formation de chaque source ou bien dû à l'interaction électrostatique entre les particules de la solution de départ .



En effet, cela est vrai puisque l'Acétate de Zinc se décompose plus facilement que le Nitrate de Zinc et le Chlorure de Zinc [17].

#### IV-3-5 Dislocations :

Afin de mieux évaluer l'état de la qualité de nos films, nous avons également effectué une étude sur la densité de dislocation de couche  $\delta$ .



**Figure IV-9 : Evolution des dislocations à l'intérieur des couches minces de ZnO en fonction de la molarité des différents précurseurs de Zinc.**

Lorsque la concentration de la solution de départ augmente, nous contemplons que la valeur de la dislocation de couche  $\delta$  diminue puis augmente en passant par un minimum à la concentration 0.2 mol/l, comme le présente la figure IV-9. Yildim et al. [18] ont montré que plus la valeur de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (002) est petite, plus la taille des cristallites est grande, plus la densité de dislocation est petite et donc la structure de couche est mieux cristallisée. Dans notre cas, nous avons obtenu la meilleure cristallisation de la phase hexagonale du ZnO sur le film déposé à 400 °C pour la molarité 0.2 mol/l avec une taille des cristallites évaluée entre 78, 64 et 69 nm. Ces films montrent un taux de dislocation le plus faible et qui est de l'ordre de  $0.162 \times 10^{-3}$ ,  $0.240 \times 10^{-3}$  et  $0.206 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$  pour l'Acétate de Zinc, Nitrate de Zinc et Chlorure de Zinc respectivement.

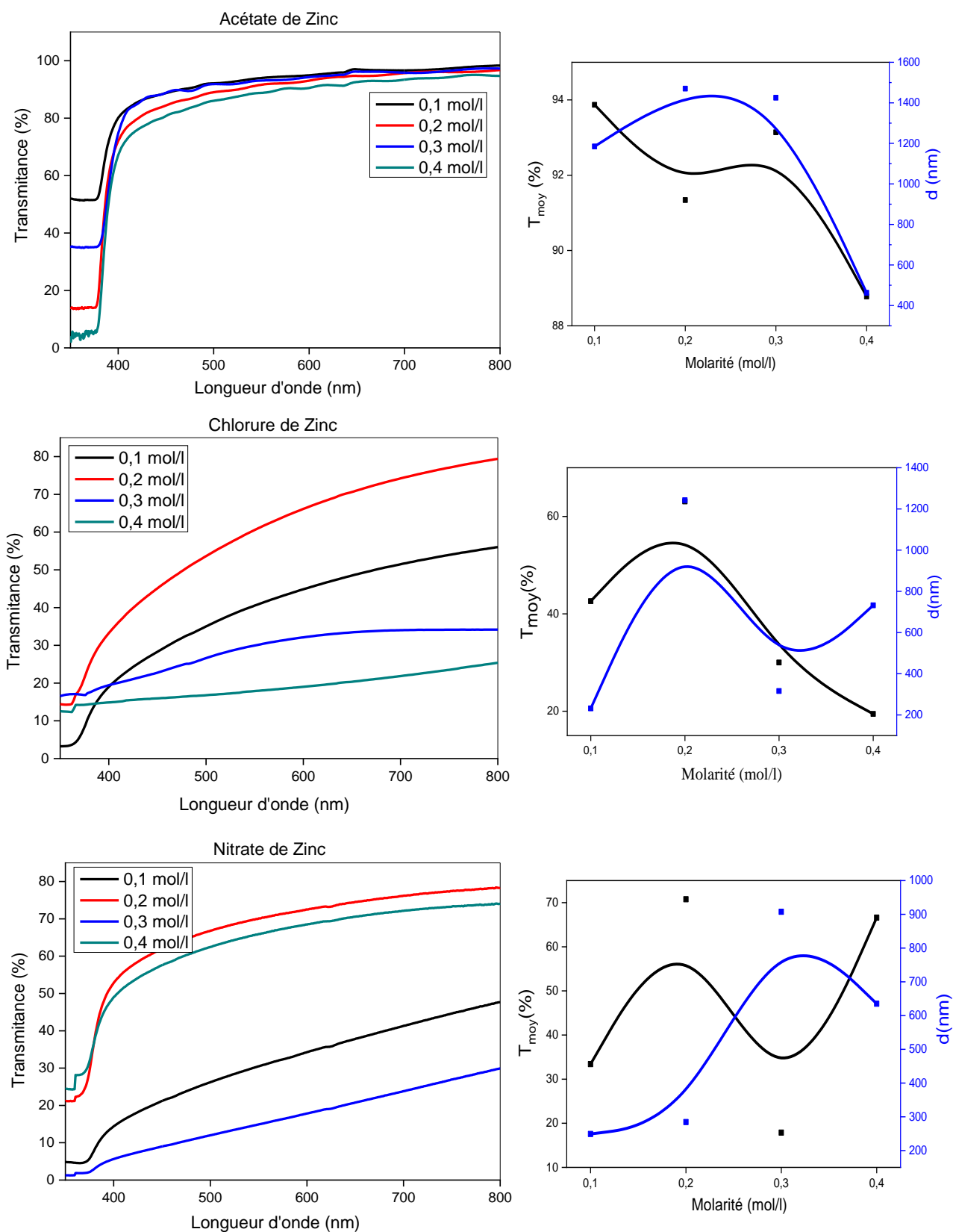
## IV-4 Caractérisations optiques :

### IV-4-1 Caractérisation par la spectroscopie UV-Vis :

La transmission de couches minces élaborées fut déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible-IR Varian-Cary à double faisceau, et le balayage des longueurs d'onde a été effectué entre 350 à 800nm.

Les spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour différents précurseurs de Zinc des concentrations variées depuis 0.1 jusqu'à 0.4 mol/l sont présentés sur la figure IV-10. Comme nous pouvons le constater, pour le cas de l'Acétate de Zinc, nous remarquons que la transmission moyenne dans le domaine visible[380-780] est comprise entre 80 et 95%, en revanche la transmission des films obtenus à partir de Chlorure de Zinc et Nitrate de Zinc sont un peu moins transparent, où les couches minces présentent une transmission moyenne variant entre 20-64% et 18-81% respectivement. Nous apercevons aussi l'absence des franges d'interférences qui est due à la rugosité de la surface libre des échantillons préparées par le Chlorure de Zinc et le Nitrate de Zinc, cette rugosité provoque la diffusion de la lumière au lieu de la réflexion sur l'interface.

- Dans le cas des couches minces préparées par l'Acétate de Zinc et Nitrate de Zinc, la variation de la transmittance peut s'expliquer par la variation des épaisseurs des films sachant que les films les plus épais sont les moins transparents [19].
- Bien que l'épaisseur de l'échantillon soit faible, la réduction de la transmittance à une concentration molaire égale 0.4 mol/l (Cas de l'acétate de Zinc), cela peut être attribuée à la plus petite taille des cristallites du film mince de ZnO, ce qui rend le film plus absorbable en photons [10].
- Dans le cas des couches minces élaborées à partir de Chlorure de Zinc, la transmittance moyenne diminue au fur et à mesure de l'augmentation de la molarité. Nous constatons une bonne transmittance lorsque la concentration de la solution est égale 0.2mol/l, en tenant compte les pic (002) dans les spectres de diffraction des rayons X du film mince de ZnO (figure IV-3), qui ont une influence sur la valeur de transmittance. En effet, la transmittance augmente avec la dominance du pic (002) et la disparition des autres pics. Ce résultat indique que l'orientation privilégiée de la croissance le long de l'axe 'c' du film mince de ZnO induit l'amélioration de la transparence [20] et la morphologie de ce film mince montre une bonne structure hexagonale avec taille de grain d'environ 60 nm.

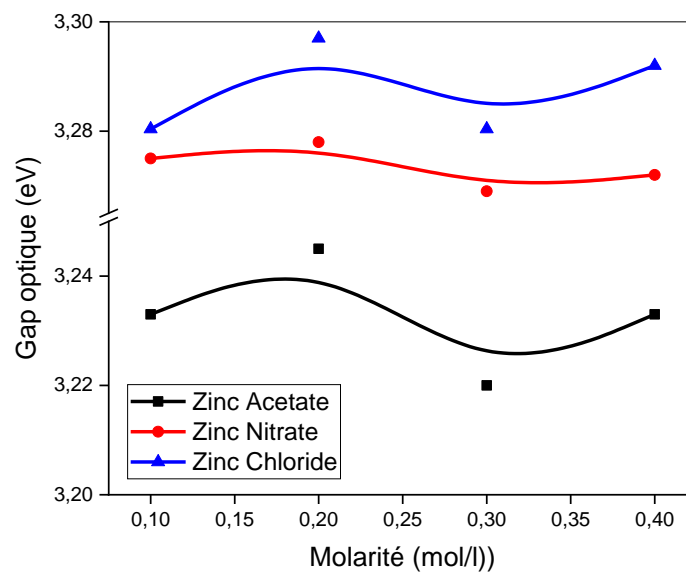


**Figure IV-10:** Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde, et les courbes de transmittances moyennes et l'épaisseur pour les couches minces de ZnO à différentes molarité et précurseurs de Zinc.

A partir des courbes de transmission obtenues (Figure IV-10), nous pouvons aussi déterminer les paramètres optiques suivants : l'énergie de gap, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction.

#### IV-4-1-1 Energie du gap :

La méthode choisie pour déduire la valeur du gap est la première dérivée de la transmittance ainsi détaillée dans le chapitre III. Sur la figure IV-11, nous avons rapporté la variation du gap optique des films ZnO pour différents précurseurs de Zinc.



**Figure IV-11: La variation d'énergie de gap en fonction de la molarité pour différents précurseurs.**

Les valeurs obtenues de la bande interdite dans tous les films minces dans ce travail sont relativement inférieures à celles de ZnO massif (3,37 eV). Comme nous pouvons le constater du tableau IV-2, les propriétés optiques des couches minces du ZnO dépendent des conditions des préparations et de la méthode du dépôt utilisée. Nous observons donc que la valeur de l'énergie du gap  $E_g$  de l'échantillon contemplé est en bon arrangement avec celle obtenue pour les couches minces du ZnO préparés par différentes techniques du dépôt telle qu'indique le tableau IV-2 [21].

**Tableau IV-2 : Les propriétés optiques des couches minces du ZnO préparés par différentes techniques du dépôt [21].**

Méthode du dépôt	Température du dépôt (°C)	Epaisseur (nm)	Transmission (%)	E <sub>g</sub> (eV)	Réf.
<b>Spray pyrolyse</b>	350	335	85	3.31	[22]
	350	440	80	3.18	[23]
	420	210	95	3.31	[24]
<b>Sputtering</b>	200	-	80	3.10	[25]
	200	-	93	3.33	[26]
	T ambiante	120	80	3.25	[27]
<b>CVD</b>	320	460	85	3.28	[28]
	500		100	3.44	[29]
<b>Sol gel</b>	500	-	>80	3.25	[30]
	500	-	92	3.26	
	500	180-350	89.5	3.28-	[32]
				3.36	
<b>PLD</b>	400		99.8	3.17	[33]

Rusu et al. [34] ont montré aussi que la valeur inférieure du gap optique peut être également due à la plus grande densité d'états donneurs proches de la bande de conduction, déterminée par les lacunes en oxygène.

Les valeurs d'énergie de gap des films minces de ZnO augmentent avec l'augmentation de la concentration molaire entre 0,1 et 0,2 mol/l, et elles diminuent de 0,2 à 0,3 mol/l ensuite remontent de 0,3 à 0,4 mol/l. L'augmentation et la diminution de l'énergie de gap des films minces de ZnO avec augmentation de la concentration molaire sont liées au changement de taille de grain et de la contrainte résiduelle, comme indiqué dans le tableau IV-3.

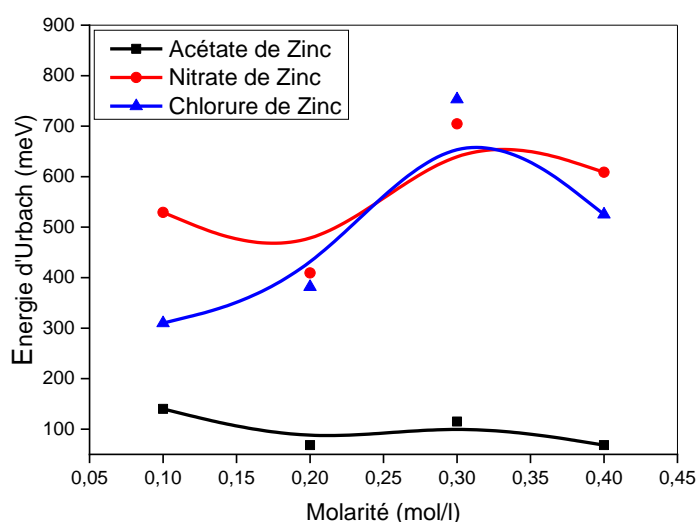
D'autre part, Sharmin et al. [20] ont montré que la dominance du pic (002) dans la DRX, peuvent affecter la valeur du gap optique des films minces, et ceci est largement compatible avec les résultats obtenus de ZnO. Ils ont également expliqué le fait d'élargissement ou du rétrécissement de la bande interdite par la forte liaison à la phase cristalline, et aux états des défauts dans film. En plus de ce qui précède, on peut dire que le type du précurseur de Zinc a un effet significativement important sur les valeurs de la bande interdite.

**Tableau IV-3 : Quelques paramètres structuraux obtenus à partir de l'analyse des pics prédominants dans les spectres de DRX de films minces de ZnO déposés avec différents précurseurs de Zinc.**

Précurseur de Zinc	Molarité (mol/l)	Taille des grains (nm)	Contrainte (GPa)
Acétate de Zinc	0.1	45	1,458
	0.2	78	1,264
	0.3	39	2,039
	0.4	26	2,232
Chlorure de Zinc	0.1	41	-0,626
	0.2	63	-0,342
	0.3	69	-0,496
	0.4	53	-0,387
Nitrate de Zinc	0.1	42	0,484
	0.2	64	0,288
	0.3	54	-0,302
	0.4	41	0,484

#### IV-4-1-2 Energie d'Urbach :

Dans les matériaux cristallins, l'énergie qui sépare la bande de valence et la bande de conduction est connue comme une bande interdite. Lorsque des variations de distance interatomique, de longueurs ou d'angle de liaison, se produisent dans le matériau, l'apparition de ce qu'on appelle un « désordre » se produit. La figure IV-12 présente le désordre dans chaque couche mince de ZnO déposées à température 400°C pour différent précurseur et molarité.



**Figure IV-12 : Variation de l'énergie d'Urbach en fonction de la molarité pour les différents précurseurs de Zinc.**

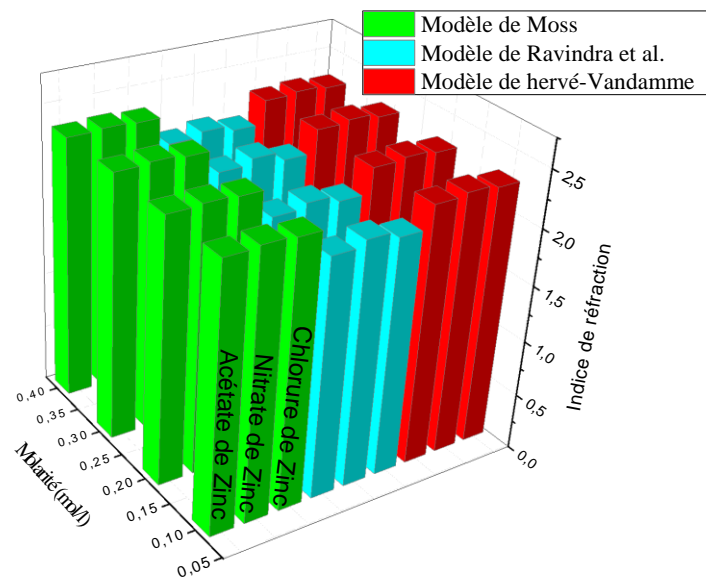
La figure IV-12 prouve que les couches minces de ZnO déposées en utilisant l'Acétate de Zinc comme précurseur présentent moins de désordre structural que dans le cas de Chlorure de Zinc et Nitrate de Zinc (qui est plus désordonnées structurellement dans notre cas).

En comparant la courbe de l'épaisseur des couches minces de ZnO avec la courbe de l'énergie d'Urbach, nous pouvons voir que le désordre est réduit pour l'Acétate de Zinc, où l'épaisseur des films est grande par rapport les couches minces préparées avec Chlorure de Zinc et Nitrate de Zinc où l'épaisseur des films est faible, ce qui peut s'expliquer par le fait que plus les épaisseurs sont grandes plus les films sont ordonnés.

La concentration de 0.2 mol/l est la meilleure concentration pour toutes les films minces élaborées où elles sont moins désordonnées et cela est corrélé avec la taille des grains à cette concentration.

#### IV-4-1-3 Indice de réfraction :

La présence de franges dans les spectres de transmission dans la région de faible absorption qui correspond au domaine du visible permet de calculer l'indice de réfraction de la couche. Mais dans notre travail, En raison de l'absence de ces franges dans les spectres de transmittance et par conséquent nous avons essayés de calculer ces indices à l'aide des trois modèles expliqués dans le chapitre III et figurant sur la figure IV-13.

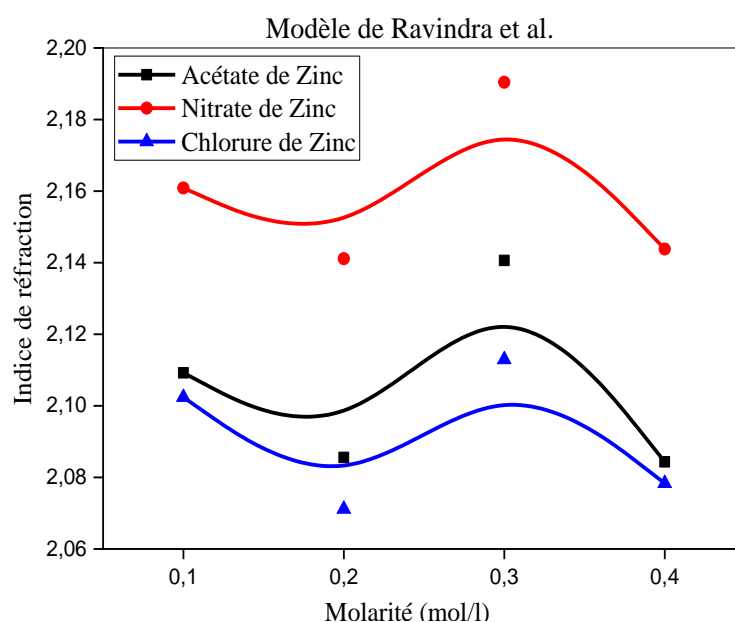


**Figure IV-13 : Variation de l'indice de réfraction selon trois modèles pour des couches minces de ZnO déposées à 400°C pour différent précurseurs de Zinc et concentration.**

Nous savons que l'indice de réfraction de l'Oxyde de Zinc sous forme massif est égal à 2[35]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction dans ce cas varie entre les valeurs de 1.70 et 2.20 [36-38].

En comparant les trois modèles utilisés dans notre travail, le modèle Raviandra, permet de déterminer les valeurs d'indice de réfraction le plus proche de la valeur d'indice de réfraction indiqué auparavant (dans paragraphe précédente).

D'après la figure IV-14, nous observons nettement que l'allure d'indice de réfraction en fonction de la molarité suit une direction opposée à l'allure du gap optique, de telle sorte que plus le gap est grand plus l'indice est petit, et cela est en accord avec littérature [21].



**Figure IV-14 : L'indice de réfraction en fonction de la molarité pour les couches minces de ZnO déposées à 400°C suivant le modèle de Raviandra et al.**



## IV-5 Conclusion :

Une étude approfondie de l'influence de sources de Zinc sur les propriétés optiques ainsi que l'épaisseur, la structure, la morphologie de surface des couches minces de ZnO déposés avec différentes molarités sur substrat de verre à la température de 400°C par la technique spray ultrasonique ont fait l'objet de notre première étude et donc nous remarquons que le type de précurseur influence significativement sur la qualité de nos couches.

Tous les films se sont révélés être de structure hexagonale quel que soit le sel de Zinc utilisé, Les films à base de l'Acétate de Zinc, le Nitrate de Zinc et le Chlorure de Zinc présentent une meilleure cristallinité pour une molarité spécifique de 0.2mol/l déposés à température de dépôt de 400°C.

En utilisant la micrographie MEB, celle-ci a montré que le type de précurseur influence la forme de la morphologie. Les microstructures obtenues à l'aide de Nitrate de Zinc sont des grains sphériques à structure poreuse, par le Chlorure de Zinc, nous avons obtenu une structure sous forme de colonnes et avec l'Acétate de Zinc, nous avons obtenu une microstructure dense avec surface lisse.

Les films de concentration égale 0.2 mol/l se sont révélés avoir une meilleure transmission pour les trois précurseurs de Zinc avec un gap optique autour de 3.25, 3.28 et 3.29 eV pour les trois sources de Zinc : Acétate, Nitrate et le Chlorure de Zinc respectivement.

Alors nous avons montré qu'il est possible d'élaborer des couches minces de ZnO de bonne qualité dans les conditions opératoire optimales : une molarité de 0.2 mol/l, une température de substrat de 400°C, distance bec-substrat égale à 4.5 cm et le temps de déposition de 10 min, pour cette raison nous allons garder et utiliser ces paramètres pour le travail qui suivent.

## Références bibliographiques du chapitre IV :

- [1] A.P. Rambu and G.I. Rusu, “*Effect of preparation conditions on the microstructural characteristics and optical properties of oxidized Zinc films*”, Superlattices and Microstructures, 47(2) (2010) pp. 300–307.
- [2] M. Losurdo, M.M. Giangregorio, A. Sacchetti and P. Capezzuto, “*Effect of growth parameters on crystallinity and properties of ZnO films grown by plasma assisted MOCVD*”, Superlattices and Microstructures, 42(1-6) (2007) pp.40-46.
- [3] M. Mansournia, S. Rafzadeh, S.M. Hosseinpour-Mashkani and M.H. Motaghedifard, “*Novel room temperature synthesis of ZnO nanosheets, characterization and potentials in light harvesting applications and electrochemical devices*”, Materials Science and Engineering: C, 65 (2016) pp.303–312.
- [4] E. Bacaksiz, M. Parlak, M. Tomakin, A. Özçelik, M. Karakiz and M. Altunbaş, “*The effects of Zinc nitrate, Zinc acetate and Zinc chloride precursors on investigation of structural and optical properties of ZnO thin films*”, Journal of Alloys and Compounds, 466(1-2) (2008) pp. 447–450.
- [5] M. Khammar, S. Guitouni, N. Attaf, M.S. Aida and A. Attaf, “*effect of thermo-physical properties of Zn precursors on ZnO thin films grown by ultrasonic spray*”, Ceramics international, 43 (13) (2017) pp. 9919-9925.
- [6] R.J. Lang, “*Ultrasonic Atomization of Liquids*”, The journal of the acoustical society of America, 34 (1962) pp. 6-8
- [7] S. Abed, « *Elaboration et Caractérisation de Couches minces d’Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse* », Mémoire de Magister, Université de Mentouri- Constantine, (2011) pp.66-68.
- [8] A. Hafdallah, k. Derrar, M.S. Aida and N. Attaf, “*Effet de la solution précurseur sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO préparées par spray pyrolyse*”, Afrique Science, 12 (3) (2016) pp.26-33.
- [9] A. Hafdallah, F. Ynineb, M.S. Aida and N. Attaf, “*In doped ZnO thin films*”, Journal of Alloys and Compounds, 509 (2011) pp. 7267-7270
- [10] Z. Yamlahi Alami, M. Salem, M. Gaidi and J. Elkhakhami, “*Effect of Zn concentration on structural and optical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis*”, Advanced Energy: An international journal (AEIJ), Vol. 2 (4) (2015) pp.11-24.

- [11] R. Jayakrishnan, K. Mohanachandran, R. Sreekumar, C. Sudha and K.P. Vijayakumar, “*ZnO thin films with blue emission grown using chemical spray pyrolysis*”, Materials Science in Semiconductor Processing, 16 (2013) pp. 326–331.
- [12] JB. Lee, CK. Park and JS. Park, “*Physical Properties of RF-Sputtered ZnO Thin Films: Effects of Two-Step Deposition*”, Journal of the Korean Physical Society, 50(4) (2007) pp.1073-1078.
- [13] N. Ait Ahmed, H. Hammache, L. Makhloufi, M. Eyraud, S. Sam, A. Keffous, and N. Gabouze, “*Effect of electrodeposition duration on the morphological and structural modification of the flower-like nanostructured ZnO*”, Vacuum, 120 (2015) pp. 100–106.
- [14] O. Baka, A. Azizi, S. Velumani, G. Schmerber, and A. Dinia, “*Effect of Al concentrations on the electrodeposition and properties of transparent Al-doped ZnO thin films*”, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 25 (2014) pp. 1761–1769.
- [15] V. K. Jayaraman, A. H. Gordillo and M. Bizarro, “*Importance of precursors type in fabricating ZnO thin films for photocatalytic applications*”. Materials Science in Semiconductors Processing, 75 (2018) pp.36-42.
- [16] S. Kaur and M. Deshwal, “*Study of Molarity Concentration Variation Over Optical, Structural and Gas Sensing Response for ZnO Thin Film Based NOx Gas Sensor*”, Transactions on Electrical and Electronic Materials, vol. 20 (2019) pp. 309–314.
- [17] D. Kim, I. Yun and H. Kim, “*Fabrication of rough Al doped ZnO films deposited by low pressure chemical vapor deposition for high efficiency thin film solar cells*”, Current Applied Physics, 10(3) (2010) pp. S459–S462.
- [18] M. A. Yıldırım and A. Ateş, “*Influence of films thickness and structure on the photo-response of ZnO films*”, Optics Communications, 283(7) (2010) pp. 1370–1377
- [19] M. Fahoume, O. Maghfoul, M. Aggour, B. Hartiti, F. Chraïbi and A. Ennaoui, “*Growth and characterization of ZnO thin films prepared by electrodeposition technique*”. Solar Energy Materials and Solar Cells, 90(10) (2006) pp. 1437–1444.
- [20] M. sharmin and A. H. Bhuiyan, “*Influence of substrate temperature on the properties of spray deposited nanofibrous Zinc oxide thin films*”, Applied physics A, (2018) pp. 1-11.
- [21] A. Bedia, “*Synthèse et caractérisation des nanostructures d’oxyde de Zinc pour des dispositifs à applications biomédicales*”, Thèse doctorat, Université de Tlemcen, (2015).

- [22] T. Prasado Rao, M. C. Santhosh. Kumar, S. A. Angayarkanni and M. Ashok, “*Effect of stress on optical band gap of ZnO thin films with substrate temperature by spray pyrolysis*”, Journal of Alloys and Compounds, 485(1-2)(2009) pp. 413–417.
- [23] A. Douayar, R. Diaz, F. Cherkaoui El Moursli, G. Schmerber, A. Dinia and M. Abd-Lefdil, “*Fluorine-doped ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique*”, The European Physical Journal Applied Physics, 53(2) 20501 (2011) pp. 1-4.
- [24] A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed and A.A. Ibrahim, “*Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique*”. Applied Surface Science, 252(22) (2006) pp. 7844–7848.
- [25] A. Mosbah, S. Abed, N. Bouhssira, M.S. Aida and E. Tomasella, “*Preparation of highly textured surface ZnO thin films*”, Materials Science and Engineering: B, 129(1-3) (2006) pp. 144–149.
- [26] S. J. Kang and Y. H. Joung, “*Influence of substrate temperature on the optical and piezoelectric properties of ZnO thin films deposited by rf magnetron sputtering*”, Applied Surface Science, 253(17) (2007) pp. 7330–7335.
- [27] J. T. Luo, X. Y. Zhu, G. Chen, F. Zeng and F. Pan, “*The electrical, optical and magnetic properties of Si-doped ZnO films*”, Applied Surface Science, 258(6) (2012) pp. 2177–2181.
- [28] B. H. Kong, S. K. Mohanta, D. C. Kim and H. K. Cho, “*Optical and structural properties of ZnO thin films grown on various substrates by metalorganic chemical vapor deposition*”, Physica B: Condensed Matter, (401-402) (2007) pp. 399–403.
- [29] S.Y. Myong and K.S. Lim, “*improvement of electrical and optical properties of ZnO thin films prepared by MOCVD using UV light irradiation and in situ H<sub>2</sub> post-treatment*”, Solar Energy Materials and Solar Cells, 86 (1) (2005) pp. 105–112.
- [30] M. Soylu and M. Coskun, “*Controlling the properties of ZnO thin films by varying precursor concentration*”, Journal of Alloys and Compounds, 741 (2018) pp. 957-968
- [31] C.-Y. Tsay, K.-S. Fan, S.-H. Chen and C.-Haotsai, “*Preparation and characterization of ZnO transparent semiconductor thin films by sol–gel method*”, Journal of Alloys and Compounds, 495 (1) (2010) pp. 126–130.
- [32] T. Saidani, M. Zaabat, M. S. Aida, R. Barille, M. Rasheed and Y. Almohamed, “*Influence of precursor source on sol–gel deposited ZnO thin films properties*”, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 28(13) (2017) pp. 9252–9257.

- [33] G. Epurescu, G. Dinescu, A. Moldovan, R. Birjega, F. Dipietrantonio, E. Verona, P. Verardi, L.C. Nistor, C. Ghica, G. Van Tendeloo and M. Dinescu, " *p-type ZnO thin films grown by RF plasma beam assisted Pulsed Laser Deposition*", Superlattices and Microstructures, 42(1-6) (2007) pp. 79–84.
- [34] G. G. Rusu, M. Girtan and M. Rusu, " *Preparation and characterization of ZnO thin films prepared by thermal oxidation of evaporated Zn thin films*", Superlattices and Microstructures, 42(1-6) (2007) pp. 116–122
- [35] E. Mollow, " *Quantitative information on photoelectric conduction in Zinc oxide*", Ann. Phys., 438(1) (1948) pp. 230–239
- [36] E. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor and M. Jacquet, " *Structural and optical properties of sputtered ZnO films*", Thin Solid Films, 348(1-2) (1999) pp. 165–172.
- [37] A. Moustaghfir, " *Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate* ", Thèse de l'Université Blaise Pascal (2006).
- [38] T. K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu and S. Uthanna, " *Physical Properties of Zinc Oxide Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures*", Crystal Research and Technology, 35(10) (2000) pp. 1193–1202.

## **Chapitre V : Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO :Sn (Résultats et discussions)**

---

<b>V- Introduction.....</b>	<b>80</b>
<b>V-1 Caractérisation des couches minces de ZnO : Sn (Avant recuit).....</b>	<b>81</b>
V-1-1 Analyse de composition (Etude par microanalyse).....	81
V-1-2 Caractérisation structurales.....	83
V-1-3 Caractérisation morphologique.....	88
V-1-4 Caractérisation optique.....	89
V -1-4-1 Spectre de Transmission.....	89
V -1-4-2 Détermination de la largeur de la bande interdite:.....	90
V -1-4-3 Détermination de l'énergie d'Urbach:.....	92
V-1-5 Caractérisations électriques.....	94
V-1-5-1 La conductivité électrique.....	94
V-1-6 Les conditions optimisées en vue l'application opto-électrique.....	95
<b>V-2 Caractérisation des couches minces de ZnO : Sn (Après recuit).....</b>	<b>97</b>
<b>V-2-1- Le recuit pour le cas de précurseur de Nitrate de Zinc.....</b>	<b>99</b>
V-2-1-1 Caractérisation électrique.....	99
V-2-1-2 Caractérisation optique.....	99
V-2-1-2-1 Spectre de transmission.....	99
V-2-1-3 Caractérisation structurale.....	100
<b>V-2-2- Le recuit pour le cas de précurseur de l'acétate de Zinc.....</b>	<b>102</b>
V-2-2-1 Caractérisation électrique et optique.....	102
V-2-2-2 Caractérisation structurale.....	104
<b>V-3 conclusion.....</b>	<b>108</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre V.....</b>	<b>109</b>

---

## V-1 Introduction :

Il est important de signaler que le dopage du ZnO avec un autre élément affecte fortement ses propriétés. Les dopants typiques qui ont été utilisés pour produire des films semiconducteurs de ZnO appartiennent aux éléments du groupe III (B, Al, In, Ga) et IV (Pb, Sn) du tableau périodique. Dans la littérature, le système ZnO dopé au Sn a été préparé en utilisant différentes méthodes et les résultats présentent des divergences, par exemple :

(i) Méthode sol-gel : Pour une concentration de Sn allant jusqu'à 5 at.%, la taille des grains diminue avec la teneur en Sn de 13 à 8,8 nm avec une très légère modification de la bande interdite (dans la gamme 3,23–3,27 eV) [1]. Par contre, une étude très récente a révélé que la taille des grains augmentait avec l'augmentation de Sn pour atteindre la valeur maximale de 39,7 nm à 2at.% ensuite diminuait [2]. Notons que pour cette concentration (2at.%) la transmittance optique moyenne atteinte dans le domaine du visible est de 89.2%. Donc, il a été conclu que 2at.% est la concentration du dopage optimale mais il faut savoir que la transmittance diminue considérablement pour une concentration plus élevée. Ceci est attribué à l'augmentation de la diffusion des photons par des défauts cristallins créés par dopage ou probablement en raison de l'augmentation du rapport métal/oxygène.

(ii) Dépôt par pulsé Laser (PLD) : Pour une teneur en Sn jusqu'à 5% [3], il se trouve que la transmittance dans la région de longueur d'onde 400–750 nm équivaut à environ 79%, ce qui est inférieur à celui de la ZnO pur, soit 85%.

(iii) Dépôt par bain chimique (CBD) des couches minces de ZnO dopées au Sn jusqu'à 3% [4]: Pour la teneur en Sn jusqu'à 1,5% une forte orientation préférée le long de la direction (002) a été observée, seul le pic (002) a été constaté. Pour des concentrations plus élevées, les films deviennent amorphes et aucuns des pics de diffraction ont été détectés. Le film correspond à 1.5 at.% de Sn est dense d'aspect nodulaire, avec une taille des grains entre 110 à 190 nm. La transmittance dans le domaine visible diminue avec l'augmentation de la teneur en Sn, environ 80% (pour Sn inférieur à 2,5%). Le gap d'énergie varie de 3,05 à 3,18 eV, pour une concentration de 2at.%.

(iv) La technique Spray pyrolyse : Caglar et al. [5] ont trouvé que la taille des grains des couches minces dopées par l'étain, jusqu'à la teneur en Sn égale à 5at.%, augmente pour atteindre la valeur maximale de 42 nm à 3at.%, aucune propriété optique n'a été rapportée.

(v) Les films ZnO dopé au Sn entre 2% et 3at.% et déposés sur substrat en verre à l'aide de  $\text{ZnCl}_2$  et  $\text{SnCl}_2$ , comme précurseurs de Zinc et d'étain respectivement, révèlent une taille de grain d'environ 95 nm (XRD), cristallites de forme hexagonale et porosité plus élevée (SEM) [6]. Récemment, les couches minces de ZnO dopées par l'étain jusqu'à 10% ont été préparées à partir d'une solution de nitrate de zinc ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) et  $\text{SnCl}_2$  avec molarité égale à 0.2 mol/l [7]. Dans ce cas, la taille des grains diminue de 50 à 26 nm extrait par XRD, quand la teneur en Sn augment, les films sont très transparents dans le domaine visible, et faiblement transparents dans la région ultraviolette, où le seuil d'absorption décale vers le rouge. La bande interdite de ces films diminue de 3,26 à 2.96 eV, ceci a été attribué à des états profonds dans la bande interdite.

Nous nous sommes intéressés dans cette deuxième étude à l'amélioration des propriétés fondamentales à savoir: la transmittance optique, les propriétés structurales et la conductivité électrique des couches minces d'oxydes de zinc à travers le dopage par l'étain et le recuit en utilisant toujours la technique spray ultrasonique. Cette étude est basée sur la caractérisation par les méthodes d'analyse citées précédemment.

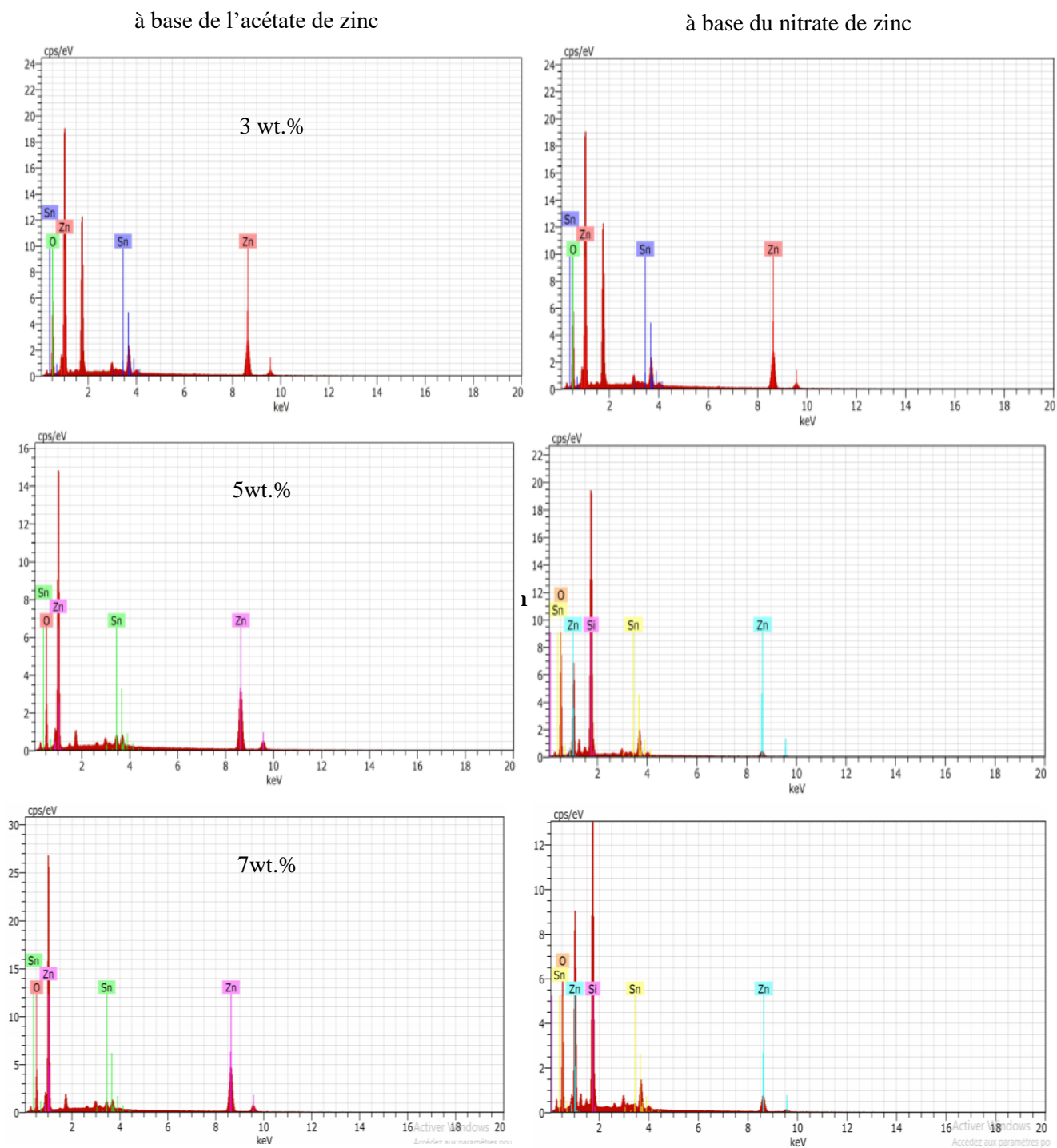
Notons qu'après le dopage des couches minces préparées à partir de chlorure de zinc, nous avons constaté que ces derniers sont devenus blancs due au dopage de chlorure d'étain.

## **V-2 Caractérisation des couches minces de ZnO : Sn (Avant recuit)**

### **V-2-1 Analyse de composition (Etude par microanalyse):**

L'analyse qualitative par la spectrométrie à dispersion d'énergie EDX couplée au MEB de nos couches préparées révèle l'existence de tous les éléments principaux constituant la couche mince : le Zinc, l'oxygène, l'étain comme présenté par la figure V-1. Les autres pics visibles, c'est-à-dire les pics de Si et de Cl sont apparus dus respectivement au substrat à base de silicium sur laquelle l'échantillon a été déposé et la solution chimique utilisée ( $\text{SnCl}_2$ ).





**Figure V-1: Spectres EDX pour les couches minces de ZnO dopées à 3wt.%, 5wt.% et 7wt.% d'étain.**

### V-2-2 Caractérisation structurale :

Les résultats des analyses de diffraction de rayons X menés sur des couches minces de ZnO dopées à l'étain et préparées dans les conditions optimales (molarité, type de précurseurs, température, distance bec-substrat ...ect.) et à différents taux de dopage sont représentés sur les figures V-2.

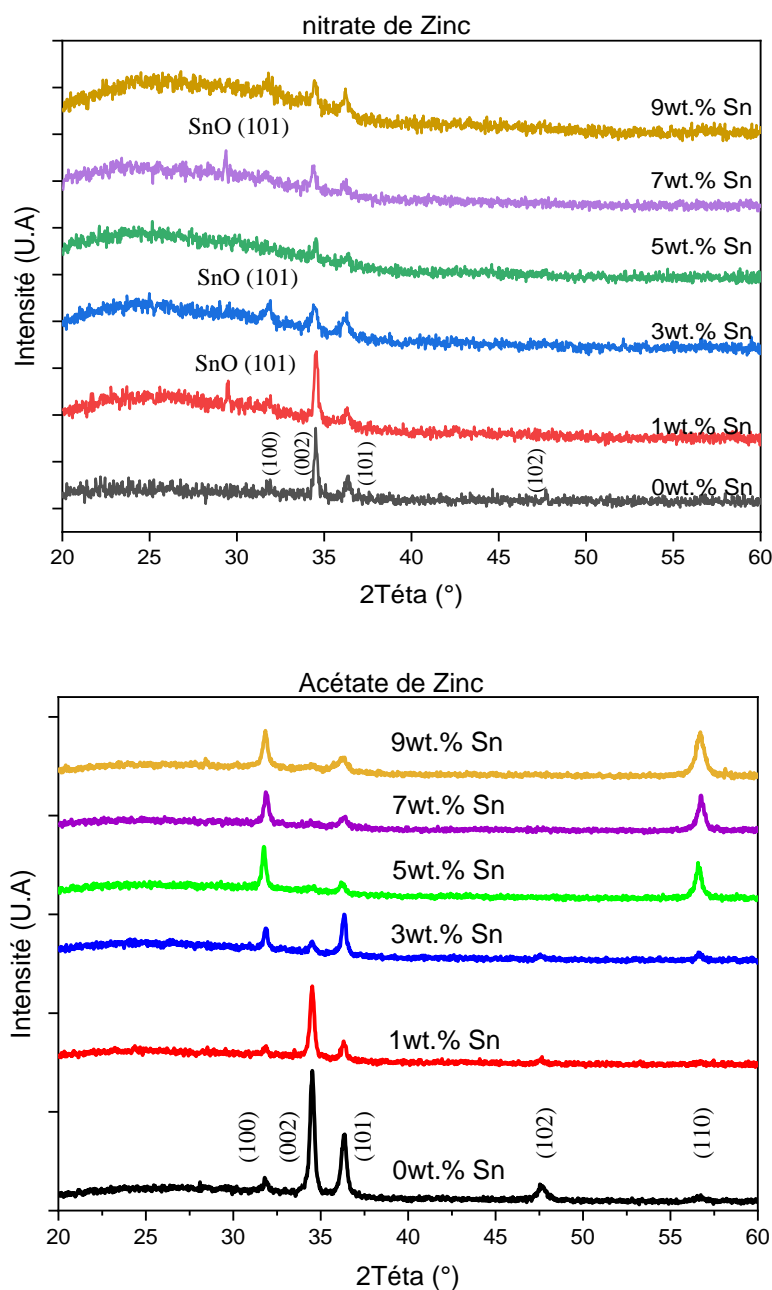


Figure V-2 : Spectres de diffraction de RX des films de ZnO dopés à l'étain préparés à différents précurseurs de Zinc et à différents taux de dopage.

D'après les résultats DRX de la figure V-2, nous pouvons constater les révélations suivantes :

- Les couches préparées par l'acétate de Zinc représentent une bonne cristallisation que les couches préparées par le nitrate de Zinc.
- L'intensité des pics de diffraction varie clairement avec la variation du taux de dopage en étain. Ceci suggère que la direction d'orientation préférée dépend du teneur en Sn.
- Pour les films de ZnO non dopées, on voit clairement que la valeur de l'intensité de pic (002) est plus élevée par rapport à celle des pics (100) et (101).
- Pour les films préparés par le Nitrate de Zinc, quel que soit le taux de dopage, le pic le plus intense reste toujours dans la direction préférentielle (002). Par contre, dans le cas des films préparés par l'acétate de Zinc, le pic (002) reste le plus intense pour les couches non dopée et dopée avec 1wt.% d'étain. Au-delà de cette teneur (entre 3 et 9 wt.% d'étain) l'intensité du pic (002) diminue tandis que celle du pic (100) augmentée en donnant ainsi une nouvelle orientation le long de la direction (110).
- Toutes les couches minces dopées se cristallisent dans une structure hexagonale Wurtzite suivant les mêmes directions de ZnO non dopé. Ce même comportement a été observé par Li et al. sur des couches minces de ZnO dopées à l'étain et préparées par spin coating en utilisant  $\text{SnCl}_4$  comme précurseur de dopage [8].

Afin d'avoir plus d'informations sur les propriétés structurales et microstructurales des films de ZnO non dopés et dopés par l'étain, les deux paramètres tel que la taille des grains et la déformation du réseau ont été déterminées et tous les résultats sont rapportés dans le tableau V-1.

Il est clair qu'après le dopage avec Sn, la taille des grains diminue d'une manière drastique, depuis 78.4 nm et 64.4 nm pour les films de ZnO non dopé à 47 nm et 42.2 nm pour les films de ZnO dopé de 1wt.% de Sn et préparé respectivement par l'acétate de Zinc et nitrate de Zinc. Avec l'augmentation de la teneur en Sn (5 wt.%), la taille des grains augmente pour l'acétate de Zinc jusqu'à 70 nm puis diminue à nouveau à 35 nm. Pour le nitrate de zinc, la taille des particules diminue avec l'augmentation du taux de dopage jusqu'à 34.7, à l'exception à 5wt.% d'étain, nous avons enregistré une augmentation de la taille des grains. So et al. [9], ont montré que la taille des grains des films de ZnO dopés d'étain diminue avec l'augmentation de la teneur en étain, ce résultat était contraire à celui trouvé par Ganesh et al.

[10], pour les films de ZnO: Sn déposés par spin coating, car ils ont trouvé que la taille des grains a augmenté de 4,0 à 28,5 nm. Par contre, Aydin et al. [11], ont trouvé que la taille des grains était presque fixée à une valeur de 35 nm.

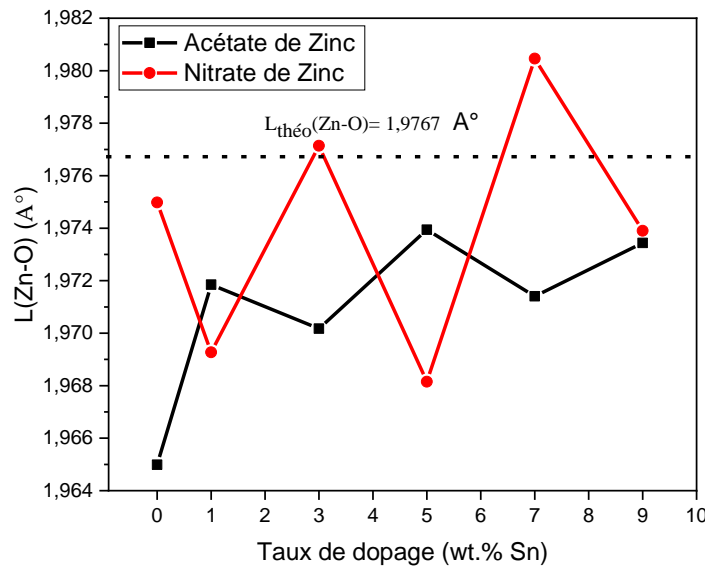
**Tableau V-1 : Taille des grains et déformation des couches minces de ZnO non dopées et dopées**

Type de précurseur	Teneur en Sn (wt.%)	Taille des grains (nm)	Déformation ( $\cdot 10^{-3}$ )
Acétate de Zinc	0	78.4	0,46
	1	47	0,77
	3	60,6	0,6
	5	70	0,52
	7	42	0,86
	9	35	1,03
Nitrate de Zinc	0	64.4	0,56
	1	42,2	0,86
	3	35,2	1,03
	5	57,8	0,63
	7	35,2	1,03
	9	34,7	1,04

La valeur de la déformation du réseau varie de manière anisotrope entre les précurseurs de Zinc. Pour les couches minces à base de l'acétate de Zinc, la valeur la plus élevée est obtenue pour le ZnO non dopé ( $1.03 \cdot 10^{-3}$ ) et la valeur la plus basse ( $0.52 \cdot 10^{-3}$ ) est obtenue pour une teneur en étain égale à 5wt.%.

Pour les couches minces à base de nitrate de Zinc la valeur la plus élevée de déformation de réseau est obtenue pour le ZnO dopé de 9wt.%Sn ( $1.04 \cdot 10^{-3}$ ) et la valeur la plus basse est de ( $0.63 \cdot 10^{-3}$ ) pour une teneur en étain égale à 5wt.% Sn.

La déformation du réseau peut être attribué à la différence des rayons ioniques entre le Sn (69 pm) et le Zn (74 pm). En fait, la substitution de certains ions  $\text{Zn}^{2+}$  par des ions  $\text{Sn}^{4+}$  induira une compression du réseau [12], cela peut conduire pareillement à un changement de la longueur de la liaison Zn – O dans le premier voisinage comme indiqué dans la figure V-3.



**Figure V-3 : La variation de la longueur de liaison Zn-O en fonction du taux dopage en étain pour les couches minces de ZnO non dopées et dopées.**

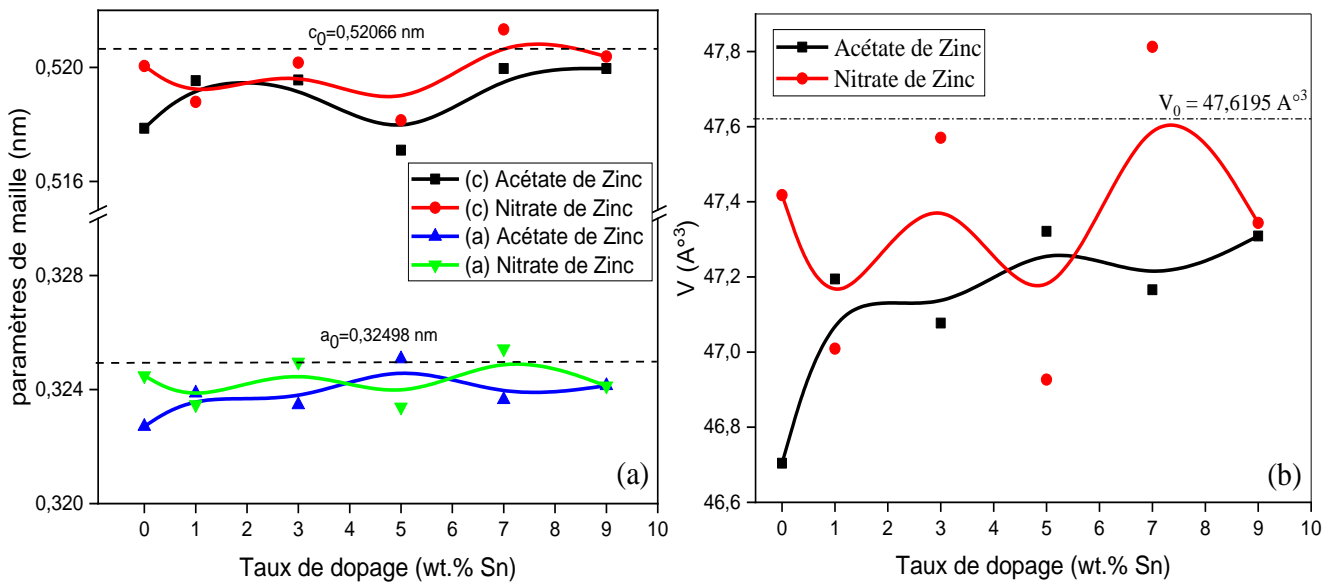
Seulement les couches mince préparées avec du nitrate de Zinc et dopé de 3 et 7wt.% de Sn, présentent des longueurs de la liaison  $L$  (Zn – O) parallèle à l’axe  $c$ , supérieures à la longueur théorique ( $L$  (Zn – O)<sub>thé</sub> = 1,9767 Å), ceci peut être dû à la forte déformation à ces deux taux de dopage, en raison de l’émergence d’une nouvelle phase qui est SnO (voir la figure V-2).

Les paramètres de réseau  $a$  et  $c$  varient de manière anisotrope avec la teneur en Sn ainsi démontré par la figure V-4-a. On remarque qu’avec l’augmentation de la teneur en Sn, le volume du réseau pour les couches ZnO: Sn à base d’acétate de Zinc augmente (Figure V-4-b) pour atteindre une valeur maximale à 5wt.%Sn, par contre le volume de réseau des couches ZnO dopé à base de nitrate de Zinc varié aléatoirement (Figure V-4-b).

En général, on constate que les paramètres  $a$  et  $c$  des deux réseaux diminuent par rapport aux valeurs théorique conduisant à l’apparition des contraintes internes qui proviennent principalement de deux aspects, premièrement,  $\text{Sn}^{4+}$  avec un rayon ionique plus petit a remplacé  $\text{Zn}^{2+}$ , deuxièmement, l’atome Sn était logé dans l’intervalle de réseau (dans les sites interstitielles), en fait le dopage des atomes de Sn dans le réseau de ZnO provoque le remplacement de l’atome Sn sur trois sites différents : l’atome Sn à la position interstitielle ( $\text{Sn}_i$ ), le site oxygène ( $\text{Sn}_O$ ) et le site Zn ( $\text{Sn}_{\text{Zn}}$ ), où la substitution de Sn au site Zn est plus

favorable en raison de la taille ionique comparable, telle que les rayons ioniques de Sn est 0,069 Å et de Zn est 0,074 Å [13].

On outre, la longueur de la liaison Sn – O est de 2,06 Å, qui est bien supérieure à celle du Zn – O qui est de valeur 1,97Å dans les films de ZnO dopés. Cela explique bien l'augmentation du paramètre de maille de l'axe c pour les films ZnO:Sn à base de nitrate de zinc et avec un taux de 7wt.%Sn.



**Figure V-4: La variation des paramètres cristallins (a) et le volume de réseau (b) en fonction du taux de dopage dans les films minces de ZnO non dopées et dopées.**

La distorsion du réseau et les défauts structuraux peuvent faire dévier l'axe a et l'axe c des films par rapport aux valeurs standard, il est donc raisonnable d'utiliser le paramètre « S » pour décrire la contrainte et la déformation de compression des échantillons [8].

$$S = (a_0 - a) + (c_0 - c) \quad (V-1)$$

S est défini comme la somme de deux différences, dans laquelle la première différence est entre la valeur standard  $a_0$  et la valeur a des échantillons, et la deuxième différence est entre la valeur standard  $c_0$  et la valeur de l'axe c des échantillons. Le tableau V-2 suivant résume les valeurs calculées pour le paramètre S :

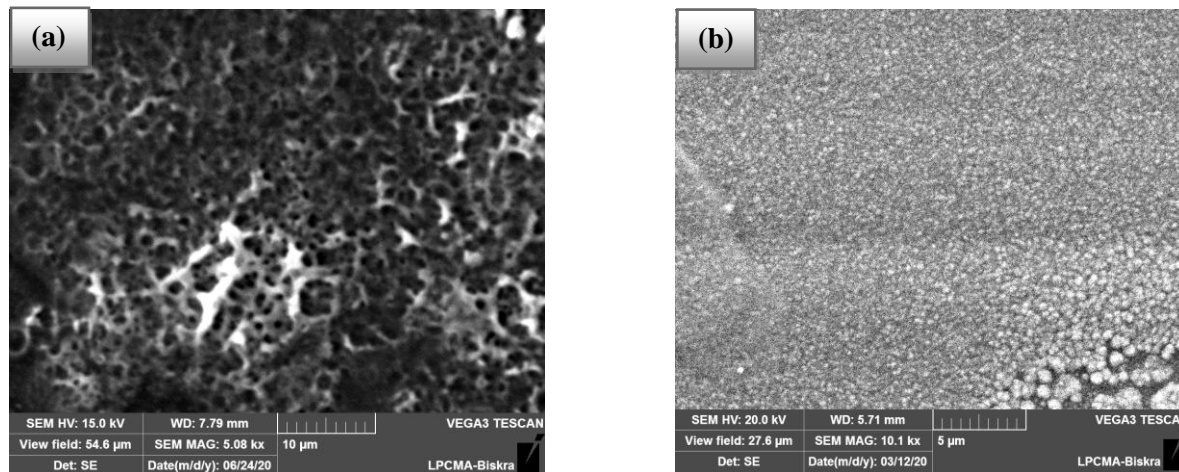
**Tableau V-2 : La variation du paramètre structural S pour les couches minces ZnO :Sn.**

	1wt.%	3wt.%	5wt.%	7wt.%	9wt.%
<b>Acétate de Zinc</b>	0.0022	0.0025	0.0034	0.0020	0.0015
<b>Nitrate de Zinc</b>	0.0033	0.0048	0.0040	-0.0011	0.0011

En conséquence, avec l'augmentation de la concentration de dopant, on constate une augmentation des contraintes et des déformations dans l'intervalle de 1 à 5wt.%Sn (pour les films minces de ZnO préparés par l'acétate de zinc) et dans l'intervalle de 1 à 3wt.% Sn pour ceux préparés par le nitrate de Zinc.

### V-2-3Caractérisation morphologique :

La figure V-5 suivante représente l'aspect morphologique des couches minces de ZnO dopés à l'étain à partir de différent précurseur pour un seul taux de dopage choisi après quelques tentations pour d'autres teneurs en étain mais qui ont donnees des résultats d'imagerie



flou.

**Figure V-5 : Morphologie de la surface des couches minces de ZnO dopés à 9wt.%d'étain et préparés à différents précurseur de Zinc: (a) nitrate de Zinc, (b) Acétate de Zinc.**

On note que la couche mince préparée en utilisant l'acétate de Zinc et dopée présente une surface granulaire dense et moins poreuse, contrairement à la couches mince élaborée à partir d'une solution contenant le nitrate de Zinc et dopée par l'étain qui a un aspect poreux. Ma et al. [14], ont étudié l'effet morphologique des films minces d'oxyde de zinc sous



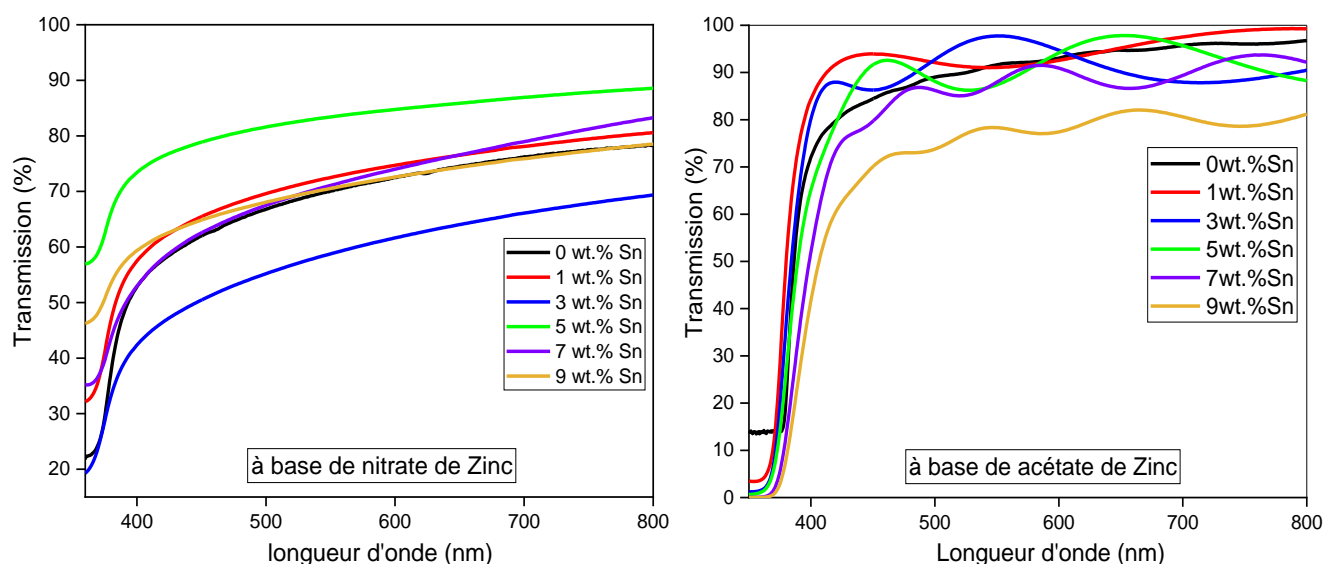
deux formes : une morphologie des micro sphère et poreuse, et une morphologie sous forme des tiges, et ont constaté que les propriétés structurales et les activités photocatalytiques sont différentes pour chaque morphologie. On peut conclure que la morphologie de surface affecte les propriétés des films minces, et en particulier les propriétés optiques [15].

## V-2-4 Caractérisation optique :

### V -2-4-1 Spectre de Transmission:

Dans le but d'examiner les propriétés des couches de ZnO dopées et non dopées, nous avons étudié l'évolution des spectres de transmission, du gap optique et l'énergie d'Urbach en fonction de taux de dopage.

La figure V-6 représente les spectres de transmission des couches minces préparées à différentes teneurs en étain et différents précurseurs en fonction de la longueur d'onde.



**Figure V-6: Spectres de transmission des films minces de ZnO non dopés et dopés à l'étain.**

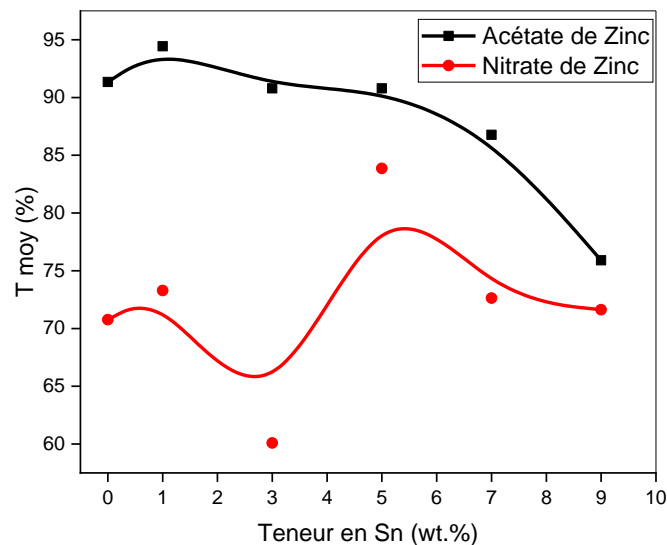
Pour les couches minces à base de nitrate de Zinc, on remarque que toutes les couches ont une transparence moyenne dans le domaine du visible (400 nm- 800 nm) avec une valeur de la transmission autour de 60 et 80%. Le film déposé avec un taux de dopage égal à 3wt.% Sn présente un facteur de transmission relativement inférieure, autour de 60%.

Il convient de noter que la transmission est légèrement améliorée par le dopage ainsi établi sur la figure V-7. Dans le cas des couches minces à base d'acétate de Zinc, on constate que la transmission moyenne passe de 94% pour le taux de dopage égale à 1wt.% à 75% pour



le taux de dopage de 9wt.%, on peut dire qu'au-delà de 1wt.% la transmission moyenne diminué au fur et à mesure de l'augmentation de la teneur en étain comme c'est avéré sur la figure V-7.

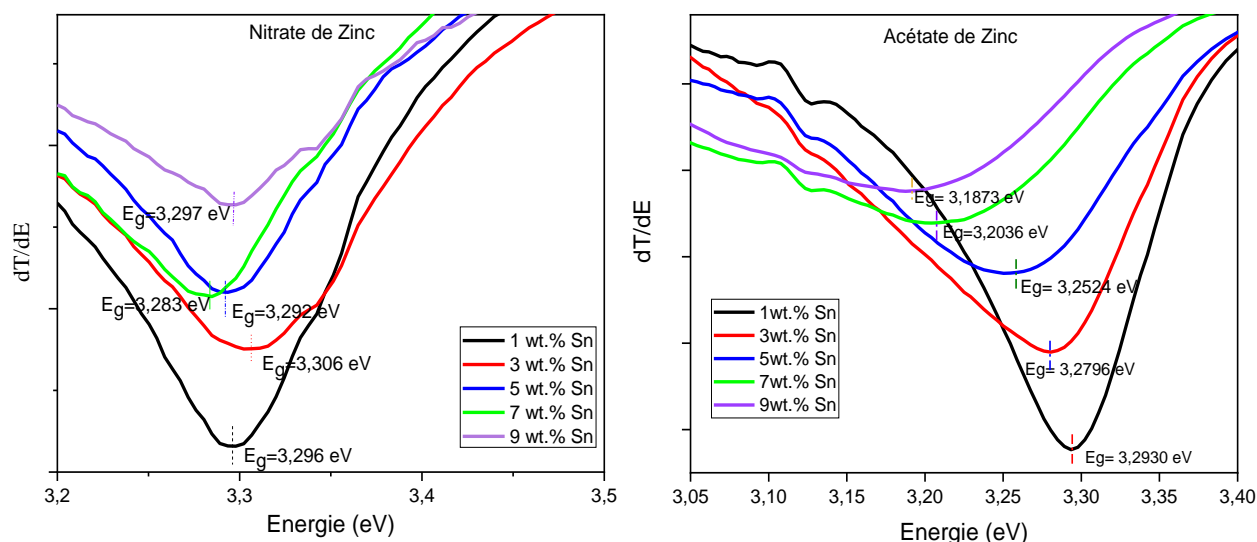
Nous avons aussi remarqué la présence de franges d'interférences (Figure V-6), ceci est expliqué par l'amélioration de la cristallinité et l'homogénéité de l'état de surface. Ces franges étaient absentes pour les couches minces à base de nitrate de Zinc, ce qui confirme que la surface des films est rugueuse. Lee et al. [16], ont indiqué que la valeur inférieure de transmittance dans les films de ZnO dopés au Sn peut être due à l'augmentation de la dispersion optique causée par une morphologie de surface rugueuse.



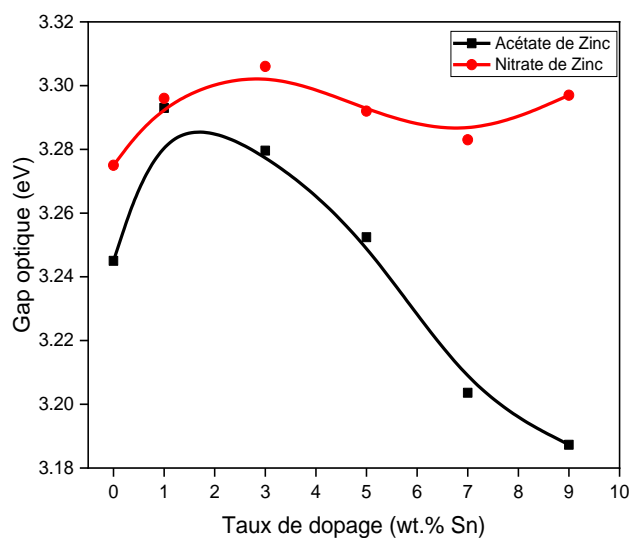
**Figure V-7 : La variation de la transmission moyenne pour les couches minces de ZnO en fonction de teneur en étain.**

#### **V -2-4-2 Détermination de la largeur de la bande interdite:**

A partir de la courbe de la première dérivée des spectres de la transmission suivant la figure V-8, nous avons déduit le gap optique des films ZnO dopés par Sn et élaborés par la technique Spray ultrasonique à partir de deux sources de Zinc comme l'illustre sur la figure V-9.



**Figure V-8 : Détermination de l'énergie de gap  $E_g$  pour les couches minces du TZO : (Courbe de  $dT/d\lambda$  en fonction de  $h\nu$ ).**



**Figure V-9: La variation de l'énergie de gap  $E_g$  des couches minces du ZnO non dopées et dopées.**

La bande interdite calculée pour nos films varie entre 3,275 et 3,30 eV et entre 3,24 à 3,29eV pour les couches de ZnO à base de nitrate de zinc et acétate de Zinc respectivement. Elle présente presque la même allure pour les deux gammes des films minces, d'abord une augmentation de la bande interdite en augmentant la concentration de dopage de 0% à 3%, suivie d'une diminution au-delà de 3wt.% Sn (Figure V-9).

Dans la littérature, l'effet du dopage au Sn sur la bande interdite des films de ZnO est controversé ; certains auteurs ont observé un rétrécissement de la bande interdite [17-29], d'autres auteurs ont aperçu un élargissement de la bande interdite en augmentant la concentration de Sn [1, 20-25].

On peut interpréter l'augmentation de la bande interdite par l'augmentation de la concentration de porteurs avec l'augmentation de taux de dopage en étain. La diminution d'énergie de la bande interdite est probablement due à l'existence d'impuretés dans la structure ZnO, qui induisent la formation de nouveaux centres de recombinaison avec une énergie d'émission plus faible [26].

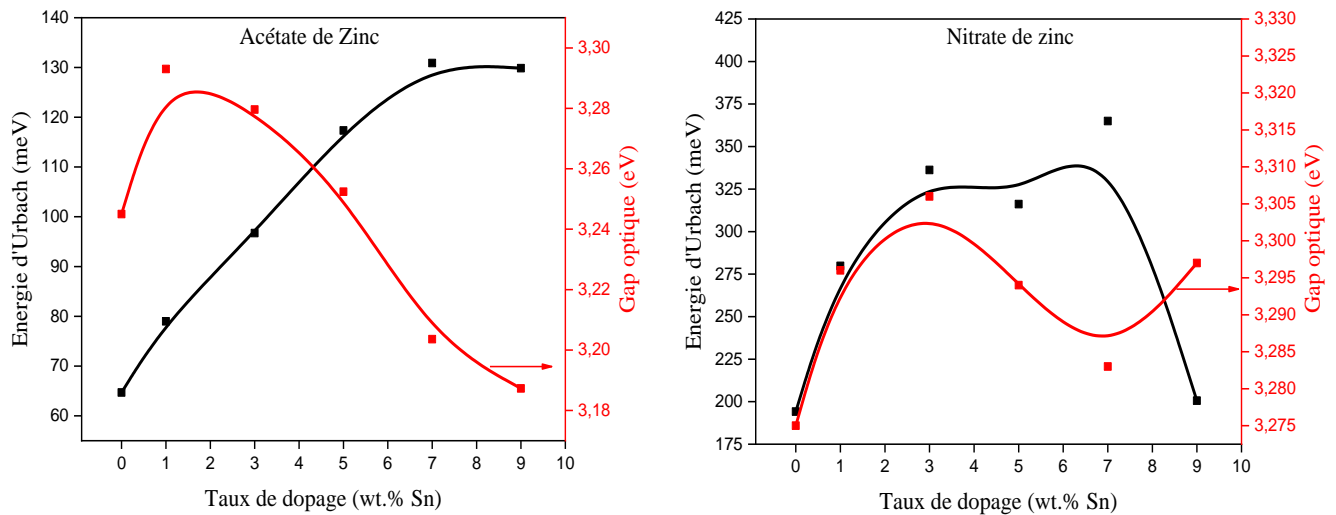
En général, le changement de la bande interdite peut s'expliquer par deux phénomènes contradictoires :

(1) Le premier phénomène est appelé le décalage Burstein-Moss: le dopage crée des niveaux d'énergie dégénérés avec la bande de remplissage qui pousse le niveau de Fermi de se déplacer au-dessus du bord de bande de conduction. Ce phénomène induit une augmentation de la largeur de bande interdite avec la concentration de dopage [27, 28];

(2) La diminution d'énergie du gap est aperçue lors de l'insertion de l'étain dans la matrice du ZnO, ceci peut être due au désordre engendré par les défauts et les impuretés électroniques dans la matrice du ZnO [29]. Ce phénomène devient dominant au-dessus d'une concentration seuil et correspond à l'augmentation du désordre introduit par dopage.

#### **V -2-4-3 Détermination de l'énergie d'Urbach:**

En traçant  $\ln\alpha$  ( $\alpha$  : le coefficient d'absorption) en fonction de  $h\nu$ , on peut accéder aux valeurs d'énergie d'Urbach ( $E_u$ ) pour les couches minces du ZnO dopés à l'étain et élaborés à partir de deux sources de Zinc comme établi par la figure V-10.



**Figure V-10 : Variation de l'énergie d'Urbach et le gap optique en fonction du taux de l'étain.**

La figure V-10 montre la variation de l'énergie d'Urbach de films minces de ZnO dopés au Sn à différentes concentrations de dopage. Ce résultat montre que l'énergie d'Urbach ( $E_u$ ) augmente avec l'accroissement de la concentration de dopage. Cela pourrait être dû à l'augmentation des perturbations dans la structure atomique des couches minces, par conséquent, cet incrément permet une redistribution des états, de bande à queue, qui permet autant que possible des transitions bandes à queue et queue à queue [29,30]. Hannas et al.[31] ont expliqué cette augmentation à l'augmentation de la concentration des défauts ponctuels.

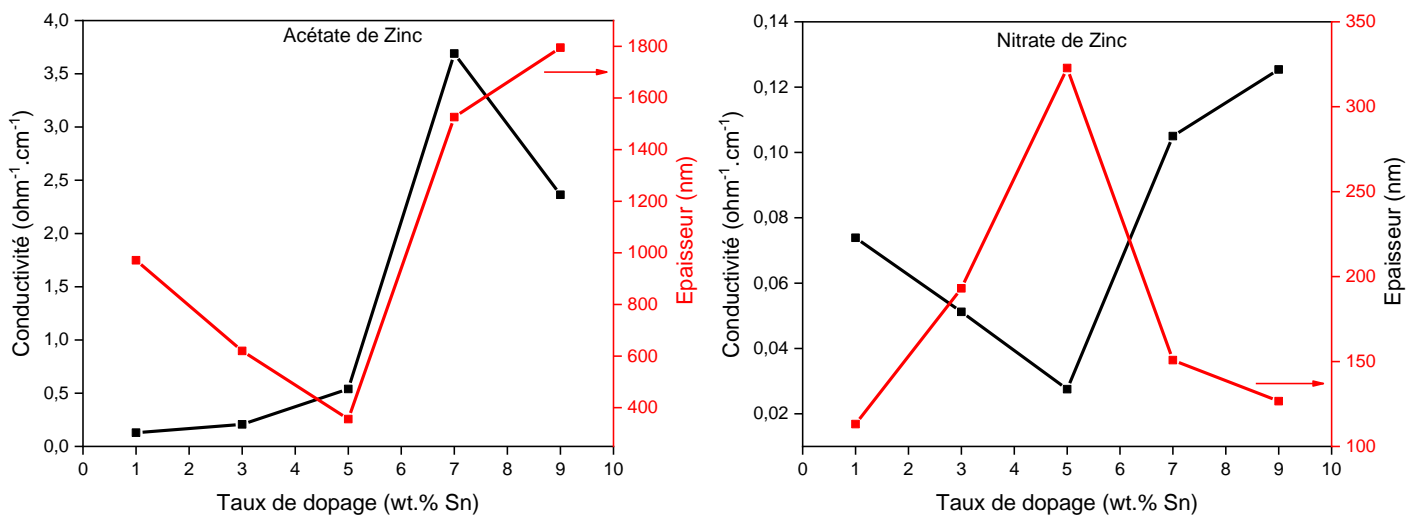
On peut également voir qu'une énergie minimale d'Urbach a été atteinte avec des films minces de ZnO dopé à 1wt.% et à 9 wt.% d'étain pour l'acétate de Zinc et nitrate de Zinc respectivement), ce qui est attribué à la diminution des défauts et l'amélioration de couche mince [32]. En comparant les films préparés avec les deux précurseurs de zinc, nous constatons que le désordre dans la structure cristalline est important dans les couches minces à base de nitrate de zinc, et cela est clairement montré par les spectres XRD comme prouvé par la figure V-2.

## V-2-5 Caractérisations électriques :

### V-2-5-1 La conductivité électrique:

Les propriétés électriques des couches minces ZnO sont d'un intérêt considérable et surtout vis-à-vis les applications envisagées dans le domaine opto-électrique. On rappelle que notre principal objectif est d'améliorer et d'optimiser la conductivité électrique des films tout en conservant une forte transparence optique.

L'effet du dopage par l'étain sur la conductivité des films ZnO : Sn est présenté sur la figure V-11.



**Figure V-11 : L'effet de dopage par l'étain sur la conductivité électrique des couches minces de ZnO**

A partir de ces deux courbes de l'évolution de la conductivité électrique des échantillons préparés avec deux sources de zinc en fonction du taux de dopage (Sn), on note qu'il existe une relation inverse entre la conductivité et l'épaisseur des couches mince. De plus, on voit que les valeurs de la conductivité électrique dans le cas de l'acétate de zinc sont meilleures que celles des échantillons en nitrate de zinc.

Concernant l'effet du dopage sur la conductivité électrique, on constate que cette dernière augmente en augmentant le taux de dopage dans la gamme de 1 à 7wt.% Sn et de 5 à 9wt.% Sn pour des couches minces préparées avec de l'acétate et du nitrate de zinc respectivement. Cette augmentation de la conductivité avec le taux de dopage est due probablement au nombre d'électrons libres provenant des ions donneurs  $\text{Sn}^{+4}$  incorporés dans

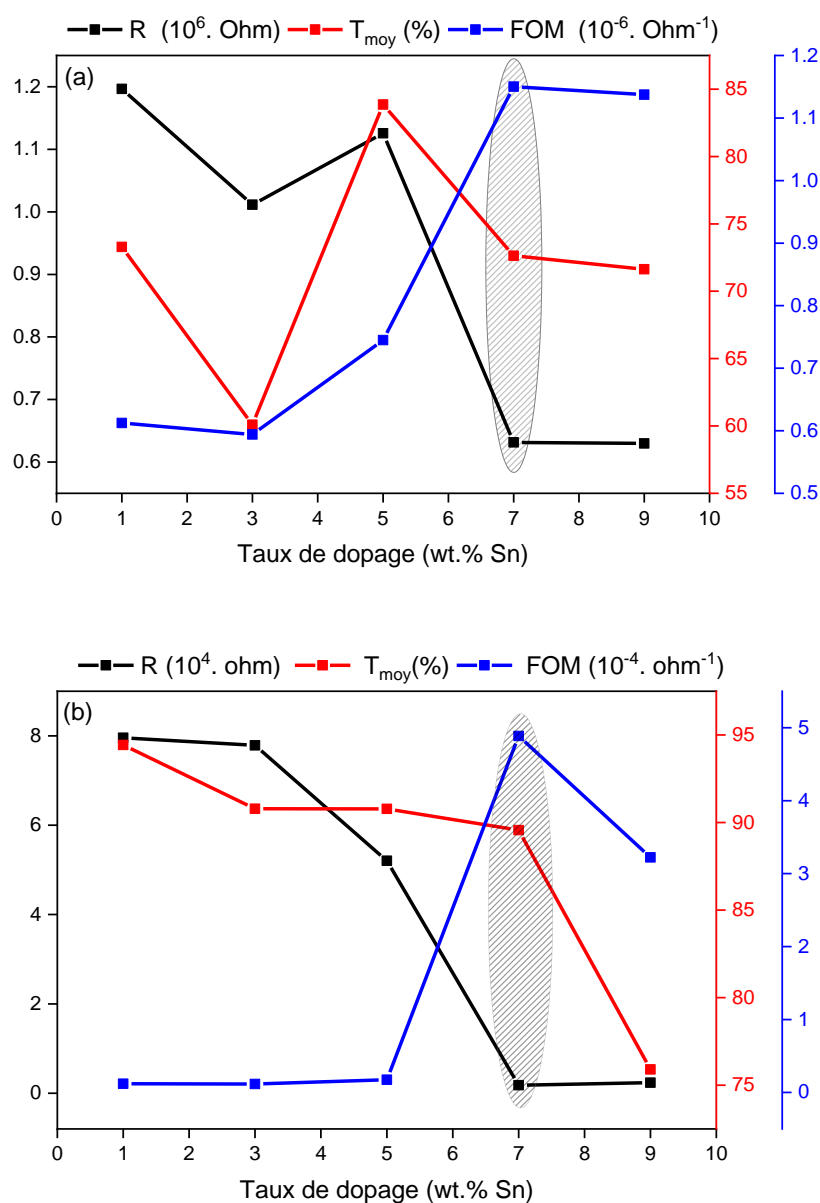
les emplacements substitutionnels des cations  $\text{Zn}^{+2}$  [33-36]. Il faut noter que des petites quantités du dopant (Sn) introduisent dans le réseau du ZnO un grand nombre de porteurs libres ce qui diminue dans ce cas la résistivité des films (augmentation la conductivité). Par contre, de grandes quantités d'étain ne peuvent pas tous se loger dans le réseau du ZnO, donc ils se dispersent dans les joints de grains [37], c'est la raison pour laquelle une augmentation supplémentaire de la concentration du dopant au-delà des taux mentionnés auparavant (cas de l'acétate de Zinc) n'augmente pas la conductivité.

Un dopage à l'étain compris entre 1 et 3 wt.% pour les couches à base de nitrate de zinc ne contribue pas à l'amélioration de la conductivité électrique en raison d'une perturbation de la structure cristalline où les électrons libres y sont piégés.

Des résultats similaires ont été rapportés par Ilican et al. [26] où la conductivité électrique augmente de  $3.10^{-5}$  à  $5.10^{-5} \text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  à mesure que le dopage par Sn augmente de 1 at.% à 7 at.% pour les couches minces de ZnO préparés par la méthode sol gel (spin coating). Par la même technique Hannas et al. [31] ont trouvé que la conductivité électrique la plus élevée est de  $1,88.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  à une concentration de dopage de 2,0 at.%. Une résistivité minimale égale à  $8,32. 10^{-2} (\text{ohm.cm})$  à 0,6 at.% pour des couches minces de TZO (Tin Zinc Oxide) élaborées par spray pyrolyse sur des substrats en verre Pyrex ont été rapportées par Ajili et al. [38] et de valeur  $2,6.10^{-2} (\text{ohm.cm})$  pour TZO (dopé 1% de Sn) ont été trouvés par Badia et al. [32].

#### **V-2-6 Les conditions optimisés en vue l'application opto-électrique :**

Pour chaque application, le TCO à base de ZnO le plus approprié est celui qui possède une bonne transparence optique dans le visible et une conductivité électrique élevée. Ces deux critères ont été estimés par le facteur de mérite  $\phi_{\text{TC}}$  (FOM). Ce facteur de mérite est proposé par Haacke (voir le chapitre III).



**Figure V-12 : Les conditions optimisés en vue l'application opto-électrique pour les couches minces de ZnO : Sn (a) à base de nitrate de Zinc (b) à base de l'acétate de Zinc.**

D'après les courbes de la figure V-12, on peut bien voir que les couches minces de ZnO dopées avec taux de dopage égale à 1wt.% Sn en utilisant le précurseur d'acétate de zinc ainsi que 5wt.% Sn (précurseur de nitrate de zinc) atteignent une transparence élevée, mais leurs conductivité électrique est faible.

La meilleure valeur du facteur de mérite pour les couches minces de ZnO:Sn est de l'ordre  $5.10^{-4} \Omega^{-1}$  pour les précurseurs d'acétate de zinc et  $1,15.10^{-6} \Omega^{-1}$  pour les nitrates de zinc, correspond au taux de dopage à l'étain de 7wt.%.

Ce résultat est en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature sur les TCOs [19, 20]. En comparant les deux cas, nous constatons donc que les couches préparées avec de l'acétate de zinc ont donné de meilleurs résultats en termes de conductivité électrique, de transparence et de facteur de mérite FOM.

Après avoir étudié dans cette partie l'effet du dopage par l'étain sur les différentes propriétés (structurales, optiques et électriques) des couches minces de ZnO préparées à partir de deux sources de zinc, nous tenterons dans une seconde partie d'étudier l'effet du traitement thermique qui est le recuit sur les couches ayant donné les meilleurs résultats sur les propriétés optiques et électriques en particulier.

### V-3 Caractérisation des couches minces de ZnO : Sn (Après recuit)

Les propriétés optique et électrique de l'oxyde de zinc dopé en couches minces sont en général assez importantes, ces propriétés sont sensiblement affectées par traitement thermique. Quelques études ont été effectuées sur les effets de différentes températures de recuit sur les propriétés optoélectroniques des couches minces TZO (Tin Zinc Oxide).

Très récemment, Berumen-Torres et al. [39] ont préparé des films de ZnO dopés à l'étain par le procédé sol-gel avec un taux de dopage de: 0, 2, 4, 6, 8, 10 at.%. Ces films ont été recuits à 500°C pendant 5 min. Par conséquent, le recuit a amélioré la transmittance avec un gap d'énergie autour de 3.2 eV, la valeur de résistivité minimale obtenue était de  $10^{-1} \Omega\text{-cm}$  pour les films avec 4 at. % d'étain.

Par un traitement thermique à l'air à 400°C, 500°C et 600°C effectués sur des couches de ZnO:Sn déposées par la technique d'évaporation par faisceau d'électron [40], une amélioration de la transmittance, au fur et à mesure de l'augmentation de la température de recuit, a été observée, par contre, la conductivité électrique des films diminue après recuit.

D'autres auteurs [41], ont élaboré des couches minces de ZnO :Sn par DC magnetron. Ils sont également révélés qu'il y a une augmentation de la bande interdite avec l'augmentation de la température de recuit de 150°C, 250°C et 500°C. La résistivité la plus basse ( $9,8 \cdot 10^{-3}$



$\Omega.cm$ ) mesurée à température ambiante a été enregistrée pour le film mince de ZnO dopé à 1,5% Sn après recuit à 250 ° C.

Shaban et al.[42], ont constaté que le recuit à 200°C des couches minces ZnO:Sn, préparées par la méthode d'évaporation thermique, ne modifiait pas les propriétés optiques, ainsi que la transparence et le gap optique.

Islam et al.[43], ont étudié l'effet du recuit sur les propriétés optiques, structurales et morphologiques des films de ZnO dopés à l'étain et préparés par la méthode Co-sputtering. Ils ont rapporté que le film avec 8 at.% Sn et recuit à 500°C pendant 30 min présente la meilleure morphologie de surface, la meilleure transparence avec une résistivité de 2,36 ohm.cm.

L'objectif de l'étude de l'effet du recuit sur nos échantillons est en fait pour explorer l'amélioration de leurs propriétés optiques et électriques, et pour ce but, nous avons choisie d'étudier trois compositions : deux compositions (5wt.%Sn et 7 wt.% Sn) dont le précurseur était l'acétate de zinc, ainsi que la composition de 7 wt.% Sn dont le précurseur était le nitrate de Zinc. Nous avons prélevé l'échantillon dopé à 5wt.% Sn en plus de l'échantillon dans lequel nous avons trouvé un facteur de mérite élevé (7wt.% Sn) pour sa bonne transmittance.

La sélection de ces échantillons en premier lieu était basée sur les valeurs de la conductivité électrique que nous avons obtenues, et nous nous sommes également basés sur les propriétés optiques et structurales. Nous avons essayé de collecter toutes les informations obtenues concernant les échantillons qui ont été sélectionnés ci-dessus afin d'étudier l'effet du recuit sur eux. Le tableau V-3 résume les propriétés structurales, optiques et électriques des échantillons sélectionnés dans le cadre de ce travail.

**Tableau V-3: Tableau récapitulatif des propriétés structurales, optiques et électriques des échantillons choisis dans ce travail.**

Source de Zinc	Taux dedopage (wt.% Sn)	Pic plus intense (°)	D (nm)	S (%)	d (nm)	T <sub>moy</sub> (%)	E <sub>g</sub> (eV)	$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> )
Acétate de Zinc	5	(100)	70	0.34	356	90.8	3.252	0.53
	7	(100)	42	0.20	1500	87	3.203	3.69
Nitrate de Zinc	7	(002)	35.2	-0.10	151	72	3.283	0.105

Le tableau V-4 regroupe les différents paramètres que nous avons utilisés pour cette étude :

**Tableau V-4: Tableau récapitulatif de conditions expérimentales utilisées pour le recuit.**

Source de Zinc	Taux de dopage (wt.% Sn)	Température de recuit (°C)	Temps de recuit (min)
Acétate de Zinc	5	425	60
	7	475	
Nitrate de Zinc	7	525	

### **V-3-1-Le recuit pour le cas de précurseur de Nitrate de Zinc :**

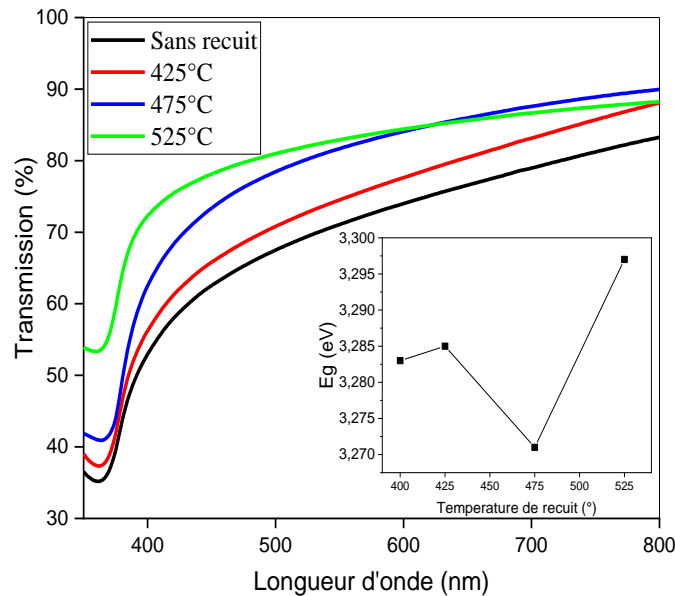
#### **V-3-1-1 Caractérisation électrique:**

Nous avons essayé de mesurer la résistivité électrique des échantillons sélectionnés à base de nitrate de zinc, néanmoins la technique de quatre points ne nous a pas donné de résultats malgré l'application de la plus petite valeur de courant ( $0.005\mu\text{A}$ ), ce qui pourrait être dû à la dégradation du film mince avant et après le recuit, ou bien dû à la diminution de l'épaisseur ou peut être même due à la forte quantité d'oxygène dans les films.

#### **V-3-1-2 Caractérisation optique :**

##### **V-3-1-2-1 Spectre de transmission :**

Les spectres de transmission des couches minces dopée à l'étain avant et après recuit à température de 425, 475 et 525°C pendant une heure sont représentés sur la figure V-13. Ces spectres montrent clairement qu'il y a une amélioration de la transmission au fur et à mesure que la température de recuit augmente. Cela pourrait s'interpréter par deux processus, soit la réorganisation de la structure de la couche mince ou bien une diminution de l'épaisseur de la couche [44].

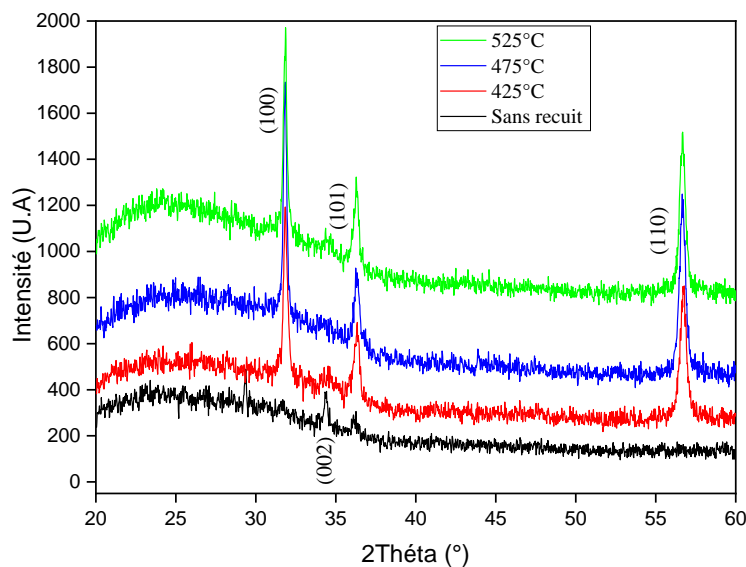


**Figure V-13 : La variation de la transmission et le gap optique des couches minces de ZnO dopées à l'étain à 7wt.% Sn à base de nitrate de Zinc avant et après le recuit.**

### V-3-1-3 Caractérisation structurale :

Les couches recuites à différentes températures ont été ensuite analysées par diffraction des rayons x (DRX) et les résultats obtenus sont illustrés sur la figure V-14.

D'après ces spectres, on remarque une amélioration de la cristallinité des couches minces avec la température de recuit. On constate également le changement de la direction privilégiée des grains de la direction correspond au plan (002) vers la direction (100) avec une augmentation remarquable de l'intensité des pics (100), (101) et (110).



**Figure V-14: Spectre de diffraction RX d'une couche de ZnO à base de Nitrate de Zinc dopée à l'étain à 7wt.% avant et après le recuit.**

Même résultat a été trouvé par Ravichandran et al. [45], pour les couches minces de ZnO dopées à l'étain à 6at.% et recuites à températures 350, 400, 450 et 500°C. Ces auteurs ont remarqué que lors de recuit à 400°C, le pic (002) commence à perdre sa prédominance, et en même temps, le pic (100) croît d'une façon remarquable, cette tendance se poursuit avec un rythme plus élevé lorsque la température de recuit est augmentée à une valeur supérieure, c'est-à-dire, 450 et 500 °C.

Effectivement, ce phénomène peut être expliqué sur la base de l'effet d'Ostwald [46]. Selon cet effet, dans un système tel qu'un solide cristallin comprenant des cristallites de plus en plus petites, les plus petites cristallites ont tendance à se diffuser dans les plus grands sur l'acquisition d'énergie thermique suffisante (recristallisation).

Dans ce cas la température de recuit fournit l'énergie thermique nécessaire pour que cet effet se produira et continue à se produire à un degré de température de plus en plus élevé.

Il est à noter que les films de ZnO avec le plan (100) comme orientation préférentielle offrent un avantage spécifique dans les applications optiques non linéaires [47].

Le tableau V-5 ci-dessous regroupe les différents paramètres structuraux existants dans nos échantillons de ZnO dopés à l'étain (7wt.% Sn) estimés pour différente température de recuit.

**Tableau V-5 : Récapitulation des résultats expérimentaux des paramètres structuraux des films dopés à 7wt.% Sn à base de nitrate de zinc.**

T <sub>recuit</sub> (°C)	2 $\theta$ (°)	hkl	FWHM	a (nm)	C (nm)	c/a	D (nm)	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\sigma$ (GPa)
<b>Sans recuit</b>	34.377	(002)	0.236	3.254	5.213	1.602	35.2	3.328	-0.3
<b>425</b>	31.84	(100)	0.197	3.240	5.205	1.606	42	3.013	-0.027
<b>475</b>	31.84	(100)	0.278	3.246	5.236	1.612	30	4.252	-1.32
<b>525</b>	31.86	(100)	0.24	3.246	5.210	1.605	34	3.67	-0.163

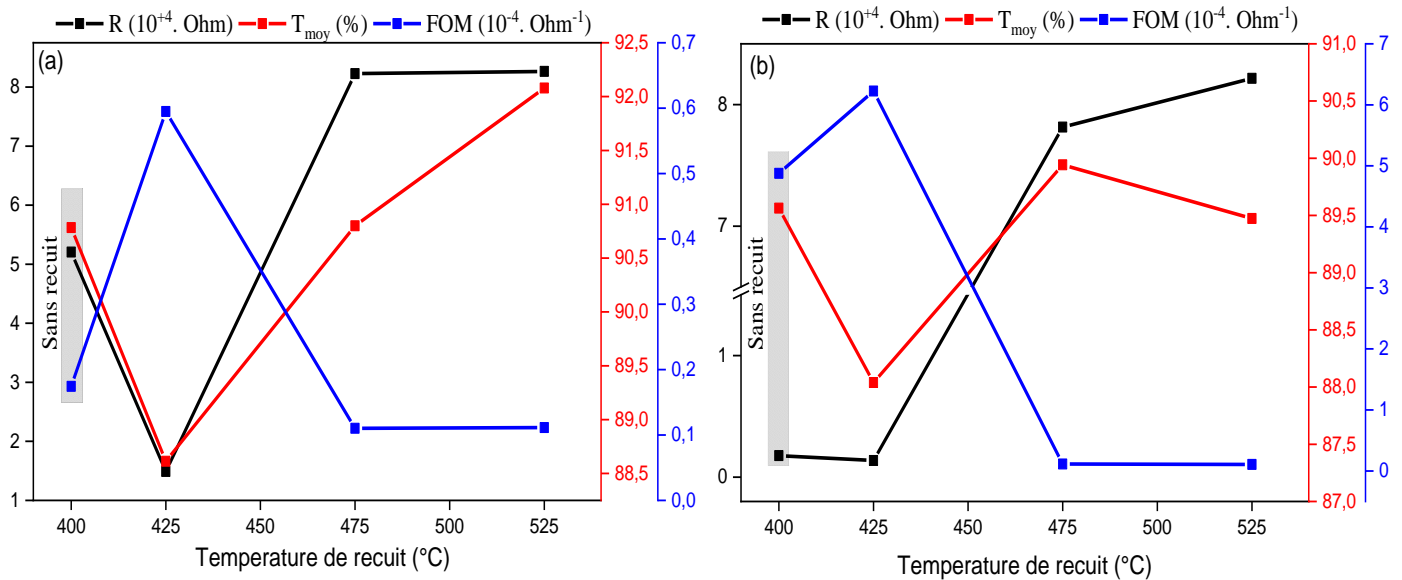
L'augmentation de la transmittance dans les films recuits ZnO: Sn avec l'augmentation de la température de recuit, suggère qu'il y a une réduction de la rugosité de surface du film qui résulte d'une augmentation de la taille moyenne des cristallites[18]. En conséquence, et à partir de ce tableau on note que le gap optique depuis la figure V-13 change à mesure que le changement de la taille des grains.

### V-3-2-Le recuit pour le cas de précurseur de l'acétate de Zinc :

#### V-3-2-1Caractérisation électrique et optique :

La figure V-15 illustre nettement la variation de la transmission moyenne, résistance carré et le facteur de mérite vis à vis la température de recuit pour les couches minces de ZnO dopées à 5 wt.% Sn (a) et à 7 wt.% Sn (b) à base d'acétate de Zinc.

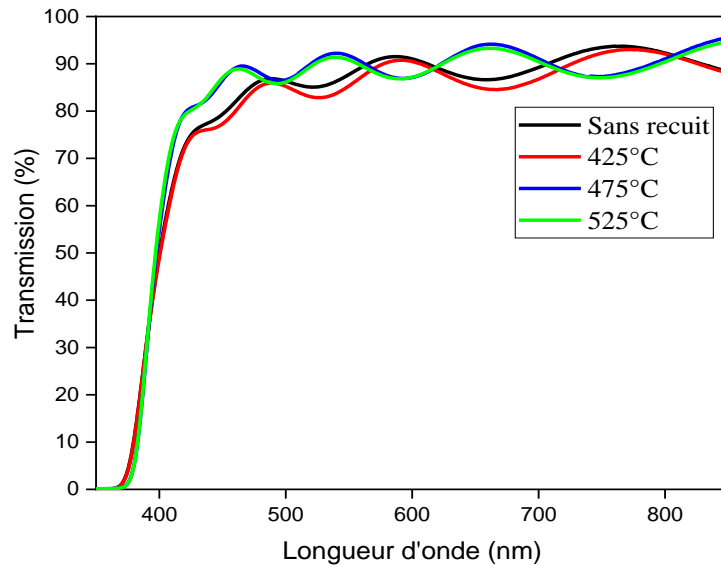
D'après cette figure, on peut percevoir d'une part, une amélioration de la conductivité électrique (diminution de la résistance carrée), et d'autre part, une diminution de la transparence optique moyenne des échantillons (5 wt.% et 7 wt.% Sn) par recuit à 425°C. En ce qui concerne le facteur de mérite, nous avons constaté que toujours à 425°C, le facteur de mérite de la couche mince dopée à 7 wt.% Sn égale à  $6,2 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$  est meilleur que celui de la couche mince dopée à 5 wt.% Sn (égal  $0,6 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$ ).



**Figure V-15:La variation de la transmission moyenne, résistance carrée et le facteur de mérite en fonction de la température de recuit pour les couches minces de ZnO dopées à 5 wt.%Sn(a) et à 7 wt.% Sn (b) à base d'acétate de Zinc.**

Une légère diminution de la résistance carrée accompagnée d'une légère diminution de la transmittance est observée. La diminution de la résistance est attribuée à la désorption des atomes d'oxygène de la surface et des joints des grains créant des sites vacants jouant un rôle d'état donneur où bien, par la libération des électrons piégés dans les joints des grains [48].

La figure V-16 montre les spectres de transmittance  $T(\lambda)$  des couches minces de ZnO dopées à 7 wt.% d'étain et soumis à un recuit à des températures égales à 425, 475 et 525 °C pendant une heure.

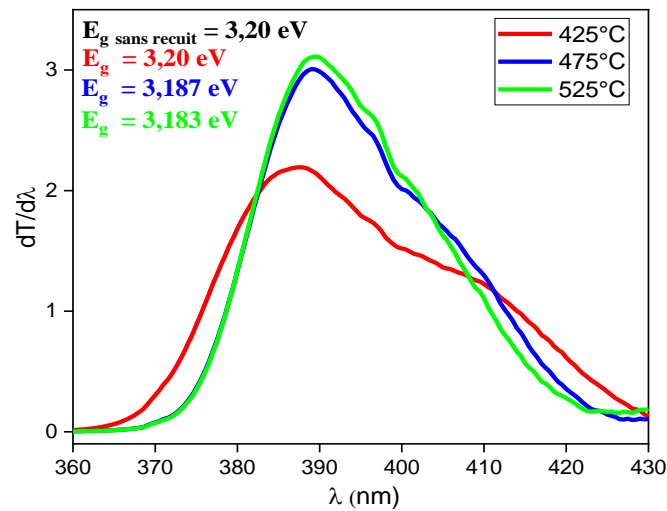


**Figure V-16 : Spectres de transmission des couches minces de ZnO dopées à 7wt.% Sn avant et après le recuit.**

Malgré, la légère descente de la transmittance qui peut être observée d'après cette figure pour la température de 425°C, une meilleure transmittance (de l'ordre de 90 % dans le visible) est obtenue pour la température de recuit égale à 475°C.

L'amélioration de la transmittance peut être due à la plus faible concentration d'électrons dans la bande de conduction minimale. De plus, ces couches (Figure V-15) montrent également une résistance plus élevée dans les mesures électriques.

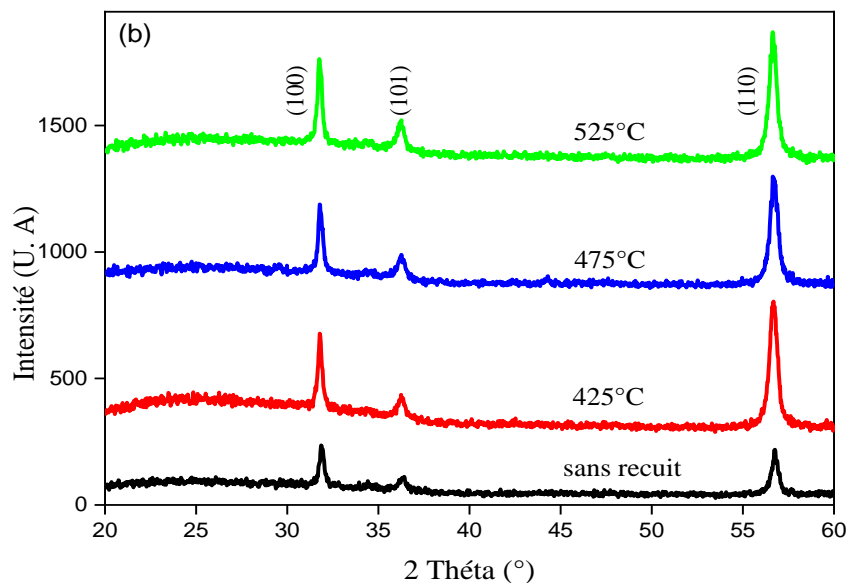
L'effet du recuit sur le gap optique de film dopé à 7 wt.% Sn est représenté sur la figure V-17, nous avons remarqué que le recuit à 425°C n'affecte pas la valeur du gap optique, au-delà de cette température une faible variation du gap optique est détecté.



**Figure V-17 : Evolution du gap optique des films de ZnO dopé à 7wt.% Sn en fonction de la température de recuit.**

### V-3-2-2 Caractérisation structurale:

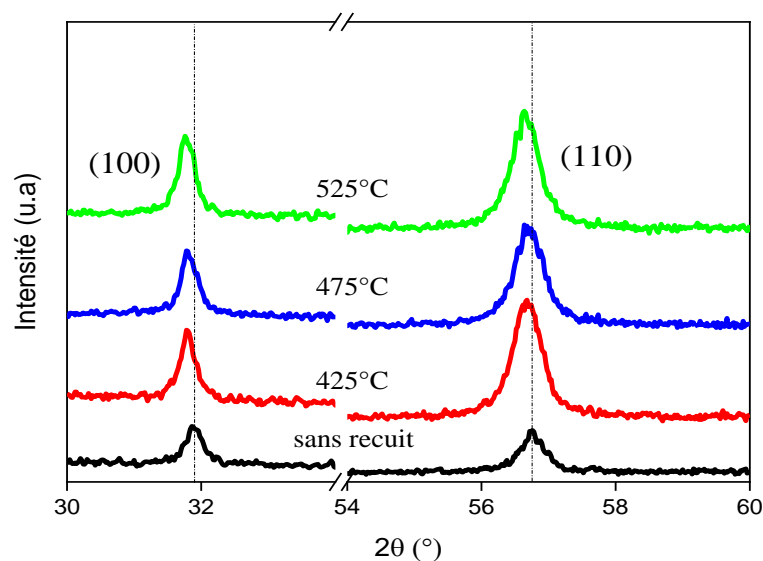
Les couches minces de ZnO:Sn recuites à 425°C, 475°C et 525°C ont été analysées par diffraction de RX. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure V-18. Ces spectres montrent que les couches sont bien cristallisées et possèdent une structure hexagonale Wurtzite de la même direction préférentielle du ZnO sans recuit.



**Figure V-18 : Spectres DRX d'une couche de ZnO dopée à 7wt.% Sn avant et après recuit.**

À partir de la figure V-19, nous avons remarqué que tous les films présentent une orientation préférée selon le plan (110) et la cristallinité des couches minces s'améliore au fur et à mesure que la température de recuit augmente. D'après certains auteurs [49], d'autres

orientations peuvent devenir majoritaires telles que (101) et (110) lorsque l'épaisseur du dépôt augmente. La diminution de la transmittance pour la température de 425°C (Figure V-16) peut être expliquée par le changement de l'orientation préférentielle.



**Figure V-19 : Spectres de diffraction de RX d'une couche de ZnO dopée à l'étain à 7wt.% dans l'intervalle 30° - 60°.**

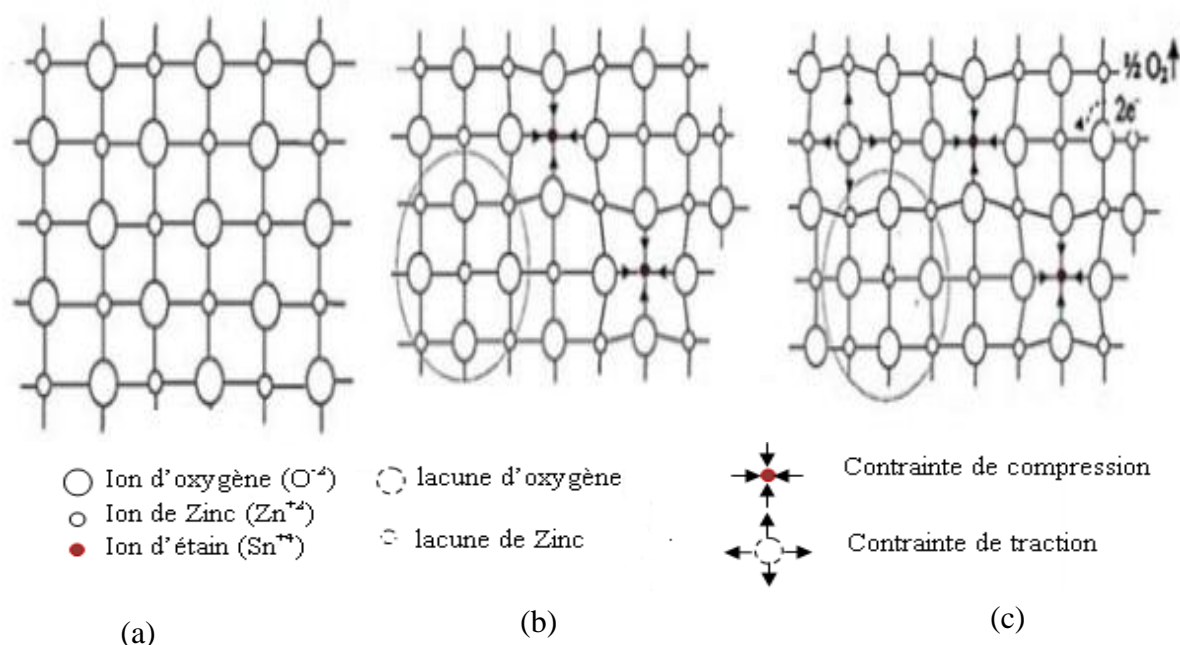
Les spectres de diffraction des rayons X ainsi vu sur la figure V-19 ont révélé aussi qu'il y a un léger décalage vers les angles les plus faibles. Cet effet est clairement observé dans les plans hexagonaux de ZnO (100) et (110). On peut également voir que cela se produit lorsque la température de recuit augmente. Le déplacement des pics vers des valeurs inférieures de  $2\theta$  indique qu'il y a une expansion du réseau cristallin [39], c'est-à-dire augmentation des paramètres de mailles comme exposé sur le tableau V-6.

**Tableau V-6: Paramètres structuraux des films d'oxyde de zinc dopés à 7wt.% d'étain en fonction de température de recuit.**

Température de recuit (°C)	Orientation préférentielle	$2\theta$ (°)	Paramètres de maille (Å)	
			a	c
Sans recuit	(100)	31.680	3.236	5.199
425	(110)	56.682	3.244	5.240
475	(110)	56.648	3.246	5.238
525	(110)	56.644	3.248	5.255



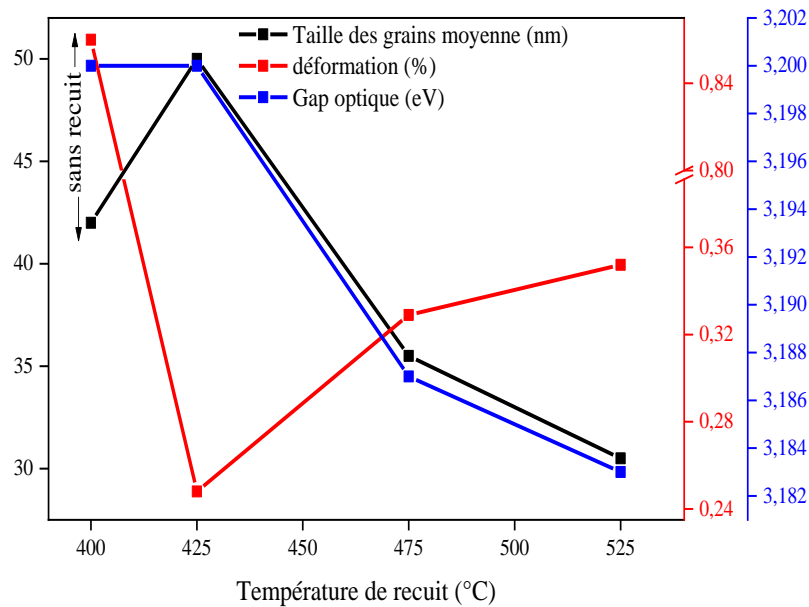
Islam et al.[43], ont développé un modèle bidimensionnel présenté sur la figure V-20, dans laquelle ils ont expliqué la structure de l'oxyde de zinc et les changements qui se produisent dans la structure cristalline à la suite de l'ajout des impuretés ainsi que sa soumission à un recuit à certaines températures.



**Figure V-20 : Représentation 2D de (a) : ZnO non dopé, (b) ZnO dopé par Sn avec création de lacunes de zinc, (c) ZnO dopé par Sn et recuit avec création des lacunes d'oxygène [43].**

D'après ce modèle on peut interpréter l'expansion du réseau cristallin à la perte d'atomes d'oxygène, laissant de nombreuses lacunes derrière.

A l'aide des valeurs de la largeur à mi-hauteur (FWHM) et la formule de Scherer, on a calculé les valeurs des tailles des grains des couches minces du ZnO dopées à 7wt.% d'étain et recuites à différentes températures comme arboré sur la figure V-21.



**Figure V-21 : Variation de la taille des grains, la déformation et le gap optique en fonction de la température de recuit.**

Selon cette dernière figure, le recuit à 425°C induit une augmentation de la taille des grains, cela peut s'expliquer par la coalescence de petits grains par diffusion aux joints de grains qui a provoqué une croissance importante des grains impliquant la réduction de ces joints des grains. Ceci explique aussi la diminution de la résistivité à 425°C. Au-delà de cette température, on remarque une diminution des tailles de grains malgré l'augmentation de la température de recuit.

Valider par le même résultat qui a été trouvé par Tseng [50]. Il a rapporté que diminution de taille des grains peut être causée par l'oxydation de dopant d'Al dans les films minces ZnO :Al pour la température de recuit élevée. Par conséquent, cette augmentation de la température réduit la taille des grains des films, ce qui en conséquence augmente les joints de grains qui ramènent la résistivité électrique à des valeurs plus élevées.

A partir du spectre UV-vis (la figure V-16), il est évident que le film à 425°C est devenu moins transparent. Par ailleurs, la diminution du gap optique pourrait être liée aux états électroniques générés (états profonds) par la présence de défauts dans le film qui résultent de la diminution de la taille des grains et l'augmentation des contraintes au fur à mesure de l'augmentation de la température de recuit [51].

#### V-4 Conclusion :

Dans ce chapitre, les couches minces de l'oxyde de Zinc dopés à l'étain sont élaborées en utilisant l'acétate de Zinc et nitrate de Zinc comme précurseurs de Zinc.

L'étude systématique, dans ce travail, en fonction des paramètres d'élaboration a révélé que les couches d'oxyde de zinc dopées et préparées à une température de substrat de 400°C et avec différents taux de dopage se cristallisent dans la même structure hexagonale de ZnO avec une orientation de cristallites suivant la direction correspond le plan (002) pour les couches minces à base de Nitrate de Zinc. Et au-delà de 3wt.%Sn, l'orientation préférentielle est devenue selon le plan (100) pour les films de ZnO préparés par l'acétate de Zinc dopés. Ce dernier type des couches minces offrent un avantage spécifique dans les applications optique non linéaire à savoir ceux dans les guides d'ondes.

Une transmittance de l'ordre de 94% et 84% dans le domaine visible a été obtenue pour le taux de dopage 1wt.% Sn pour les couches minces de ZnO à base d'acétate de Zinc et 5wt.% Sn pour les couches minces à base de Nitrate de Zinc, respectivement. Néanmoins les deux taux de dopage présentent des faibles valeurs de la conductivité électrique, et les meilleures conductivités électriques qui ont été enregistré pour le taux de dopage de 7wt.%Sn sont d'environ  $3,6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  et  $0,12 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  pour les couches élaborées à partir de l'acétate et Nitrate de Zinc respectivement.

Par ailleurs, les résultats de traitement thermique pour les films minces élaborés à 400°C à partir de l'acétate de Zinc et la nitrate de Zinc et dopés, ont montré que le recuit à différentes températures améliore la transparence et les propriétés structurales mais n'affectent pas les propriétés électriques, sauf le recuit à 425°C qui améliore le facteur de mérite soit pour la couche mince dopé à 5wt.% d'étain (cas l'acétate de Zinc) avec une valeur égale à  $0,6 \cdot 10^{-4}$  S, et pour la couche mince dopée à 7wt.% d'étain avec une valeur de la facteur de mérite égale à  $6,2 \cdot 10^{-4}$  S.

**Références bibliographiques du chapitre V :**

- [1] C.Y. Tsay, H. C. Cheng, Y.T.Tung, W. H. Tuan, C. K. Lin, “*effect of Sn-doped on microstructural and optical properties of ZnO thin films deposited by sol–gel method*”, Thin Solid Films 517 (3) (2008) pp.1032–1036.
- [2] Z. Pan, X. Tian, S. Wu, C. Xiao, Z. Li, J.Deng, G. Hua, Z. Wei, “*Effects of Al and Sn dopants on the structural and optical properties of ZnO thin films*”, Superlattices Microstructure. 54 (2013) pp.107–117
- [3] E. Holmelund, J. Schou, S. Tougaard, N.B. Larsen, “*Pure and Sn-doped ZnO films produced by pulsed laser deposition*”, Applied Surface Science 197-198 (2002) pp.467–471
- [4] M.R. Vaezi, S.K. Sadrnezhaad, “*Improving the electrical conductance of chemically deposited zinc oxide thin films by Sn dopant*”, Materials Science and Engineering: B 141(1-2) pp.23–27
- [5] Y. Caglar, S. Aksoy, S. Ilican, M. Caglar, “*Crystalline structure and morphological properties of undoped and Sn doped ZnO thin films*”, Superlattices and Microstructures 46(3) (2009) pp. 469–475.
- [6] A.D. Acharya, S. Moghe, R. Panda, S.B. Shrivastava, M.Gangrade, T. Shripathi, D.M. Phase, V. Ganesan, “*Growth and characterization of nano-structured Sn doped ZnO*”, Journal of Molecular Structure 1022 (2012) pp. 8–15
- [7] F. Kadi Allah, S. Yapi Abe, C.M. Nunez, A. Khelil, L. Cattin, M. Morsli, J.C. Bernede, A. Bougrine, M.A. del Valle, F.R. Diaz, “*Characterisation of porous doped ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique*”, Applied Surface Science 253 (2007) pp.9241–9247
- [8] X. Li, X. Zhu, D. Yang and J. Li, “*Effect of Sn-Doped concentration on structural, Optical and Electrical Properties of ZnO:Sn Thin Film Prepared by Sol-Gel method*”, nanoscience and nanotechnology Letters, 9 (2017) pp. 1539-1543.
- [9] H. S. So, S. B. Hwang, D.H. Jung and H. Lee, “*Optical and Electrical Properties of Sn-doped ZnO Thin Films Studied via Spectroscopic Ellipsometry and Hall Effect Measurements*”, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 70, No. 7(April 2017) pp. 706-713.
- [10] V. Ganesh, I. S. Yahia, S. AlFaify and M. Shkir, “*Sn-doped ZnO nanocrystalline thin films with enhanced linear and nonlinear optical properties for optoelectronic applications*”. Journal of Physics and Chemistry of Solids 100(2017) pp. 115–125
- [11] H. Aydin, H.M. El-Nasser, C. Aydin, A. A. Al-Ghamdi, &F .Yakuphanoglu, “*Synthesis and*

- characterization of nanostructured undoped and Sn-doped ZnO thin films via sol-gel approach*". Applied Surface Science. 350 (2015) pp. 109–114.
- [12] N. Chahmat, V. Souier, A. Mokri, M. Bououdina, M. S Aida, & M Ghers," *Structure, microstructure and optical properties of Sn-doped ZnO thin films*". Journal of Alloys and Compounds 593 (2014) pp.148–153
- [13] M. H. Farooq, R. Hussain, M. Z. Iqbal, M. W. Shah, U. A.Rana and S. U-Din Khan, "*Fabrication and Magnetic Properties of Sn-Doped ZnO Microstructures via Hydrothermal Method*", Journal of Nanoscience and Nanotechnology Vol. 16 (2016) pp. 898–902
- [14] P. Ma, Y. Wu, Z. Fu, and W. Wang, "*Shape-controlled synthesis and photocatalytic properties of three-dimensional and porous zinc oxide*". Journal of Alloys and Compounds, 509(8) (2011) pp. 3576–3581.
- [15] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. Braz Fernandes, , P. Vilarinho and R. Martins, "*Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films*", Vacuum, 64(3-4) (2002) pp. 281–285.
- [16] J. H. Lee and B.O. Park, "*Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method*", Thin Solid Films 426(1-2) (2003) pp. 94–99
- [17] S. Aksoy, Y. Calglar, S. Ilcan, M. Calgar, "*Effect of Sn dopants on the optical and electrical properties of ZnO films*", Optica Applicata 40 (1) (2010) pp.7-14.
- [18] K. C. Yung, H. Liem and H .S. Choy, "*Enhanced redshift of the optical band gap in Sn-doped ZnO free standing films using the sol-gel method*", journal of physics d: applied physics 42 (2009) 185002
- [19] H. Benelmadjat, B.Boudine, O.Halimi, M.Sebais, "*Fabrication and characterization of pure and Sn/Sb-doped ZnO thin films deposited by sol-gel method*", Optics & Laser Technology 41 (2009) pp. 630–633.
- [20] F. J. Serrao, N. N.Bappalige, K.M.Sandeep, S.Raghavendra,"*Dominance of c-axis orientation on the carrier transport properties of Sn doped ZnO thin films*", Thin Solid Films Volume 722 31 (2021) 138579
- [21] C. J. Huang, "*Characteristics of undoped and tin-doped zinc oxide films prepared by dip-coating deposition*", hsiuping journal, Vol.16 (2008) pp. 151-162
- [22] H. Abdullah, S. Selmani, M.N. Norazia, P.S. Menon, S. Shaari, C.F. Dee, "*ZnO:Sn deposition by sol gel method: effect of annealing on the structural, morphology and optical properties*", Sains Malaysiana 40 (2011) pp. 245-250

- [23] V. Shelke, B.K. Sonawane, M.P. Bhole, D.S. Patil, “ *Electrical and optical properties of transparent conducting tin doped ZnO thin films* », Journal of Materials Science: Materials in Electronics 23 (2012) pp. 451–456.
- [24] H. Abdullah, M.N. Norazia, S.Shaari, M.Z. Nuawi and N.S. Mohamed Dan, “*Low-doping Effects of Nanostructure ZnO: Sn tin films annealed at different temperature in Nitrogen ambient to be applied as an Anti-reflecting coating (ARC)*”, American Journal of Engineering and Applied Sciences 3 (1) (2010) pp.171-179.
- [25] R. K. Nath and S. S.r Nath, “*Sn-doped Zinc Oxide Thin Films for Methanol*”, Sensors & Transducers Journal 108 (9) (2009) pp.168-179
- [26] S. Ilcan, M. Caglar, Y. Caglar, “*Sn doping effects on the electro-optical properties of sol gel derived transparent ZnO films*”, Applied Surface Science 256 (2010) pp.7204–7210
- [27] E.Burstein, “*Anomalous Optical Absorption Limit in InSb*”, Physical Review 93(3) (1954) pp. 632–633
- [28] C.E. Kim, P. Moon, S. Kim, J.M. Myoung, H. Woo Jang, J. Bang, I. Yun, “*Effect of carrier concentration on optical bandgap shift in ZnO:Ga thin films*”, Thin Solid Films 518 (2010) pp.6304–6307.
- [29] K.O’ Leary, S. Zukotynski, J.M. Perz, “*Disorder and optical absorption in amorphous silicon and amorphous germanium*”, Journal of Non-Crystalline Solids 210 (1997) pp. 249–253
- [30] F. Gaspari, S. K. O’Leary, S. Zukotynski, and J. M. Perz, “*The dependence of the dark conductivity of hydrogenated amorphous silicon films on the hydride content,*” Journal of Non-Crystalline Solids vol. 155(1993) pp. 149-154
- [31] M.Hannas, A.K.Shafura, B. Y. Majlis, , S.A.H.Alrokayan, , H. A.Khan, M.Rusop, “*Study on Doping Effect of Sn Doped ZnO Thin Films for Gas Sensing Application*”, IEEE Student Conference on Research and Development (SCOReD) (2015) pp. 435-440
- [32] F.Z. Bedia, A. Bedia, N. Maloufi b, M. Aillerie , F. Genty , B. Benyoucef, “*Effect of tin doping on optical properties of nanostructured ZnO thin films grown by spray pyrolysis technique*”, Journal of Alloys and Compounds 616 (2014) pp.312–318
- [33] A. Bougrine, M. Addou, A. Kachouane, J. C. Bernede and M. Morsli, “*Effect of tin incorporation on physicochemical properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis*”. Materials Chemistry and Physics, 91(2–3) (2005) pp. 247–252
- [34] X.Y. Li, H.J. Li, Z. J. Wang, H. Xia, Z. Y. Xiong, J. X. Wang and B. C. Yang, “*Effect of*

- substrate temperature on the structural and optical properties of ZnO and Al-doped ZnO thin films prepared by dc magnetron sputtering*". Optics Communications 282(2) (2009) pp. 247–252
- [35] Y.C. Lin, C.Y. Hsu, S.K. Hung, C.H. Chang, D.C. Wen, "*The structural and optoelectronic properties of Ti-doped ZnO thin films prepared by introducing a Cr buffer layer and post-annealing*", Applied Surface Science, 258(24) (2012) pp. 9891–9895
- [36] H. Benzarouk, A. Drici, M. Mekhnache, A. Amara, M. Guerioune, J.C. Bernède, H. Bendjffal, "*Effect of different dopant elements (Al, Mg and Ni) on microstructural, optical and electrochemical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis (SP)*", Superlattice Microstructure 52 (2012) pp. 594–604.
- [37] Y. Ohta, Y. Haga, Y. Abe, "*Crystallographic Features of ZnO single crystals*", Japanese Journal of Applied Physics, 36(Part 2, No. 8A) (1997) pp. L1040–L1042.
- [38] M. Ajili, M. Castagné, N. K. Turki, "*Study on the doping effect of Sn-doped ZnO thin films*", Superlattices and Microstructures 53 (2013) pp. 213–222.
- [39] J.A. Berumen-Torres, J.G. Quinones-Galvan, H. Duran-Munoz, C.H. Guzman, G. Torres-Delgado, J.J. Ortega-Sigala, J.J. Araiza-Ibarra, R. Castaned-operez, "*Low resistivity annealed tin-doped zinc oxide thin films prepared by the sol gel technique*", Materials Science and Engineering B 268 (2021) 115134
- [40] N. Kumar, B. Joshi, K. Asokan, "*The effects of thermal annealing on the structural and electrical properties of zinc tin oxide thin films for transparent conducting electrode applications*", Physica B: Condensed Matter 558 (2019) pp. 5–9
- [41] E. Peksu, H. Karaagac, "*Doping and annealing effects on structural, electrical and optical properties of tin-doped zinc-oxide thin films*", Journal of Alloys and Compounds 764 (2018) pp. 616–625
- [42] A.H. Shaban, S. A. maki, S. A. hussain, "*Doping and Annealing Effect on Evaporation Of ZnO Thin Films*", IOP Conference Series: Journal of Physics: Conf. Series 1003 (2018) 012101
- [43] M. A. Islam, K. S. Rahman<sup>1</sup>, F. Haque, N. A. Khan, M. Akhtaruzzaman , M. M. Alam, H. Ruslan, K. Sopian, and N. Amin, "*Effect of Sn Doping on the Properties of Nano-Structured ZnO Thin Films Deposited by Co-Sputtering Technique*", Journal of Nanoscience and Nanotechnology Vol. 15 (2015) pp. 9184–9191
- [44] R. S. Gonçalves, P. Barrozo, G.L. Brito, B. C. Viana, and F. Cunha, "*The effect of*



- thickness on optical, structural and growth mechanism of ZnO thin film prepared by magnetron sputtering*”, Thin Solid Films, 661 (2018) pp. 40–45
- [45] K. Ravichandran, M. Vasanthi, K. Thirumurugan, B. Sakthivel, K. Karthika, “*Annealing induced reorientation of crystallites in Sn doped ZnO films*”, Optical Materials, 37 (2014) pp. 59–64.
- [46] K. Khojier, H. Savaloni, E. Amani, “*Influence of annealing conditions on the crystallographic structure, chemical composition and luminescence of ZnO thin films*”, Applied Surface Science 289 (2014) pp. 564–570
- [47] L. C. Chao, H. Ti. Hu, S. H. Yang, Y. C. Fan, “*Effect of annealing on the properties of (100) ZnO films prepared by chemical vapor deposition utilizing zinc acetate dehydrate*”, Thin Solid Films 516 (2008) pp. 6305–6309.
- [48] A.Bougrine, “*Préparation et étude des couches minces de l’oxyde de zinc non dopés à l’étain et au fluor pour des application électro-optique*”, thèse de Doctorat, Université Ibn Toufaïl, (2012).
- [49] Y. E. Lee, J. B. Lee, Y. J. Kim, H. K. Yang, J. C. Park, et H. J. Kim, “*Microstructural evolution and preferred orientation change of radio frequency magnetron sputtered ZnO thin films*”, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 14(3) (1996) pp. 1943-1948.
- [50] S.-F. Tseng, “*Investigation of post-annealing aluminum-doped zinc oxide (AZO) thin films by a graphene-based heater*”, Applied Surface Science 448 (2018) pp. 163–167.
- [51] Z. Lao, Y. Hu, Y. Chen, K. Hu, W. Zhu, W. Shuai,” *Investigation of annealing temperature on the structural, optical and electrical properties of Sn-doped ZnO thin films by sol–gel method*”, Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications, vol. 12 (1-2) (January February 2018) pp. 80 – 85.



---

## **Conclusion générale**

---

## Conclusion générale

Du fait que la qualité de l'environnement se dégrader continuellement et impact la santé des êtres vivants, de nombreux chercheurs ont focalisé leur effort sur le développement de nouveaux matériaux respectueux de l'environnement et qui présentent des propriétés performantes à la dépollution de l'eau et de l'air et la détection de gaz. De nombreux travaux ont démontré que les oxydes métalliques semi-conducteurs sont de bons candidats pour relever ce défi.

Dans la science des matériaux moderne, le ZnO est un semiconducteur important grâce à ses nombreuses propriétés physico-chimiques et optoélectroniques intéressantes, qui font de lui un des rares matériaux multifonctionnels.

Récemment, les scientifiques des matériaux ont développé divers moyens synthétiques pour préparer des nanostructures de ZnO. Les nanoparticules de ZnO, les nanofils, les nano puits, les nanofleurs, etc. peuvent désormais être facilement synthétisés à l'aide de diverses méthodes et stratégies de synthèse, telles que le dépôt en phase vapeur physique, chimique, hydrothermale, électrochimique, la pulvérisation et la spray pyrolyse.

L'étude présentée dans ce cadre de thèse a pour objectif l'élaboration et caractérisation des couches minces à base d'oxyde de Zinc (ZnO) par voie chimique douce sous la technique spray ultrasonique. Cette technique est caractérisée comme méthode facile à réaliser, souvent utilisée par un grand nombre de chercheurs, très économique, elle ne nécessite que peu d'outils simples, non recours au pompage, pas besoin des gaz inertes et permet un contrôle facile des paramètres de dépôt. Pour accomplir notre travail, notre démarche est constituée de deux parties :

Dans la première partie, nous nous sommes concentrés sur l'élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc, déposées par spray ultrasonique avec trois précurseurs de Zinc : Acétate de Zinc, Nitrate de Zinc et Chlorure de Zinc et avec différentes molarités (0,1- 0,2 -0,3 et 0,4 mol/l).

Cette étude systématique nous a permis d'optimiser les paramètres d'élaboration des couches minces de ZnO, dont la meilleure molarité pour les trois précurseurs de Zinc est de 0.2 mol/l, la température de dépôt est de 400°C, le temps de déposition de 10 min et la distance bec-substrat égale à 4,5cm. A cette concentration les trois films minces ont révélé une bonne cristallinité avec une structure hexagonale et une orientation préférentielle suivant la direction (002), avec une taille des cristallites évaluée entre 78, 64 et 69 nm. Ces films

montrent un taux de dislocation le moins faible et qui est de l'ordre de  $0,162.10^{-3}$ ;  $0,240.10^{-3}$  et  $0,206.10^{-3} \text{ nm}^{-2}$  pour l'Acétate de Zinc, Nitrate de Zinc et Chlorure de Zinc respectivement.

Les films élaborés ont présenté une transmittance moyenne autour de 65-90% dans le domaine UV- visible. Autrement dit, les valeurs du gap optique obtenu de nos films sont dans la gamme de 3,25 -3,29 eV. De ce fait, les valeurs de l'indice de réfraction sont fortement liées au gap optique. Par ailleurs, l'étude de l'aspect morphologique de la surface des films préparés à partir des trois précurseurs de zinc ont montré trois aspects différents : un aspect granuleux dense pour les couches minces à base de l'acétate de Zinc, un aspect poreux irrégulier pour les films minces de ZnO à base de nitrate de zinc, alors que l'aspect de la surface dans le cas de films préparés à partir de Chlorure de Zinc présente des grains sous forme des colonnes perpendiculaire au substrat.

La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'effet de dopage de nos couches minces par l'étain (Sn). Pour ce but, nous avons utilisé le chlorure d'étain ( $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ) comme source de Sn, qui est un produit non nocif, et avec différents taux de dopage: 1, 3, 5, 7 et 9wt.%Sn. Les couches dopées et non dopées ont été caractérisées par différentes méthodes ; la diffraction des rayons X pour valider la structure (ZnO ou pas) et contrôler la cristallinité ainsi que la taille des grains, les contraintes et les dislocations...etc, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour contrôler la morphologie de la surface et couplée avec Spectroscopie a dispersion d'Energie (EDX) pour extraire qualitativement les éléments qui sont contenue dans la couche. A ces méthodes, nous avons ajouté la spectroscopie UV-visible pour étudier les propriétés optiques telle que la transmittance, d'où on peut calculer le gap optique et l'Energie d'Urbach ainsi que la méthode de quatre points pour calculer la résistivité.

Les résultats de dopage des couches minces de ZnO par l'étain, ont montré que les meilleurs conductivités ont été enregistré pour le taux de dopage 7wt.% d'étain était d'environ  $3,6 \Omega^{-1} .\text{cm}^{-1}$  et  $0,12 \Omega^{-1} .\text{cm}^{-1}$  pour les couches élaborées à partir de l'acétate et Nitrate de Zinc respectivement. Subséquemment, le film préparé à partir de l'acétate de Zinc présente une bonne cristallinité avec l'orientation préférentielle dans la direction (100) avec une taille de cristallite d'ordre de 42 nm. Ce type des couches minces offre un avantage spécifique dans les applications optique non linéaire. D'autre part, le film a base de nitrate de Zinc pour la même teneur en étain, présente une orientation préférentielle dans la direction qui correspond au plan (002) et avec une taille de cristallite de l'ordre de 35 nm.

Nous avons également effectué une étude en fonction du recuit à différentes températures (425, 475 et 525°C) sur les couches minces à base de l'acétate de zinc et nitrate de Zinc avec un taux de dopage de 7wt.%Sn. Cette étude montre une amélioration de la cristallinité pour la température de recuit de 425°C mais au niveau des propriétés électriques une légère diminution de la résistance carrée accompagnée d'une légère diminution de la transmittance a été observée.

La diminution de la transmittance dans le visible peut être due au changement de l'orientation des grains de la direction qui correspond au plan (100) vers le plan (110). L'amélioration au niveau du facteur de mérite (FOM) pour les films mince d'oxyde de Zinc dopés à 7wt.% d'étain et à la température de recuit de 425°C, était significative pour le film à base de l'acétate plus que le film à base de nitrate de Zinc avec des valeurs de l'ordre de  $6,2 \cdot 10^{-4}$  et  $0,6 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$  respectivement.

Notons, à partir des spectres des rayons X, que les films dopés par étain et préparés à base de l'acétate de Zinc ont une structure ordonnée quand a ceux dopés par l'étain et à base de nitrate de Zinc montrent une structuration moins ordonnés vue la qualité bruitée sur les spectres.

Effectivement, les films dopées et recuits à base de l'acétate de zinc donnent de meilleures qualités structurales et par suite des propriétés optiques plus intéressantes.

En effet, les bonnes propriétés optiques et électriques présentées par nos couches minces d'oxydes de zinc dopées et recuites, leur permettront d'être utilisées comme électrode transparent dans les cellules solaires ou comme des capteurs des gaz.

Quant à les couches minces à base de chlorure de zinc donnent une morphologie colonnaire utile pour améliorer l'extraction de la lumière dans les dispositifs optoélectroniques. Ces caractéristiques optiques peuvent être amplifiées en variant dans la solution de base (exemple, changeant le solvant, variant le PH de la solution...etc).

En plus, la nouvelle recherche scientifique a tendance à l'élaboration des TCO à base des oxydes ternaires ( $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ) qui offrent des propriétés optoélectroniques très motivantes.

## ترسب وتوصيف طبقات ZnO الرقيقة بوسائل كيميائية ناعمة

### ملخص:

قمنا في هذا العمل بدراسة جملة من الوسائط المؤثرة على تشكل الشرائح الرقيقة من أكسيد الزنك المحضرة بتقنية الرش فوق الصوتي. أولا قمنا بدراسة تأثير ثلاث محاليل لمصدر الزنك مع تغيير المولارية المحلول الأم. ثانيا درسنا تأثير التشويب بعنصر القصدير بنسب: 1, 3, 5, 7 و 9 وزن مئوي على الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك. وثالثا درسنا تأثير التلدين عند درجات حرارة مختلفة على جملة الخصائص البنيوية، الضوئية والكهربائية للشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك. من أجل تحليل ودراسة أفلامنا المنتجة استخدمنا تقنيات مختلفة مثل حيود الأشعة السينية لتحديد بنية الطبقات الرقيقة، والفحص المجهر الإلكتروني الماسح لتحديد مورفولوجيا الأسطح، والتحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية لتقييم الخواص البصرية وقياس النقاط الأربع لقياس المقاومة الكهربائية لمختلف الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك. وتم الحصول على أحسن الخصائص لشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك الموضوعة بمولارية 0.2 مول/ل عند درجة حرارة 400 درجة مئوية إنطلاقا من الأسيتات الزنك وكذلك لشريحة المشوبة بالقصدير بنسبة 7 وزن مئوي والملدنة عند درجة حرارة مقدرة بـ 425 درجة مئوية و بمعامل جدارة في حدود  $10.6 \times 10^{-4} / \text{أوم}$ .

**الكلمات المفتاحية:** سلائف الزنك، التركيز المولي، شرائح أكسيد الزنك المطعم بالقصدير، التلدين، الخواص البنيوية، البصرية والكهربائية.

## Deposition and characterization of ZnO thin films by soft chemical means

### Abstract:

In this work, we studied number of parameters affecting the formation of ZnO thin films deposited with Ultrasonic spray technique. First, we investigated the effect of three zinc source solutions by changing the molarity of starting solution. Secondly, we studied the effect of doping with tin in ratios of 1, 3, 5, 7 and 9 wt% on zinc oxide thin films. And thirdly, a study of the annealing effect at different temperatures on the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films was carried out. In order to analyze and study our produced films, we used various techniques namely X-ray diffraction to determine the structure of the thin films, scanning electron microscopy to observe the morphology of the surfaces, UV-visible spectroscopy to evaluate the optical properties and four-point measurement to calculate the electrical resistivity of various ZnO thin films. The best properties were obtained for the thin films of zinc oxide with molarity equal to 0.2 mol/l at a temperature of 400 °C with Zinc acetate as starting solution, as well as for the thin film doped with tin by 7 wt% and annealed at an estimated temperature of 425 °C with a factor of merit in the range of  $6.10^{-4} / \text{ohm}$ .

**Key Words:** Zinc Precursors, Molar Concentration, ZnO:Sn Thin Films, Annealing, Structural properties, Optical and Electrical Properties

# Dépôt et caractérisation des couches minces des ZnO par voie chimique douce

## Résumé:

Dans ce présent travail, nous avons étudié un certain nombre de paramètres affectant la formation de films minces de ZnO déposés avec la technique de spray ultrasonique. Tout d'abord, nous avons étudié l'effet de trois solutions de source de zinc en modifiant la molarité de la solution de départ. Deuxièmement, nous avons étudié l'effet du dopage à l'étain dont les taux sont 1, 3, 5, 7 et 9 wt% sur des films minces d'oxyde de zinc. Et troisièmement, une étude de l'effet de recuit a été réalisée sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films minces de ZnO à différentes températures. Afin d'analyser et d'étudier nos films élaborés, nous avons utilisé diverses techniques à savoir la diffraction des rayons X pour déterminer la structure des films minces, la microscopie électronique à balayage pour observer la morphologie des surfaces, la spectroscopie UV-visible pour évaluer les propriétés optiques et la mesure quatre -pointe pour calculer la résistivité électrique de différentes couches de ZnO. Les meilleures propriétés ont été obtenues pour les couches minces d'oxyde de zinc de molarité égale à 0,2 mol/l à une température de 400 °C avec de l'acétate de zinc comme solution de départ, ainsi que pour la couche mince dopée à l'étain à 7wt % et recuite à une température estimée de 425°C avec un facteur de mérite de l'ordre de  $6.10^{-4}/\text{ohm}$ .

**Mots clés :** Précurseurs de zinc, Concentration molaire, Couches minces de ZnO:Sn, Recuit, Propriétés Structurales, Optiques et Electriques.